

L 25 + 146/26

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Offenlegungsschrift
①1 DE 30 38 699 A 1

⑤1 Int. Cl. 3:
C 23 F 7/26

②1 Aktenzeichen:
②2 Anmeldetag:
④3 Offenlegungstag:

P 30 38 699.3
14. 10. 80
2. 7. 81

DE 30 38 699 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
21.12.79 US 106093

⑦1 Anmelder:
Rohco Inc., Cleveland, Ohio, US

⑦4 Vertreter:
Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Guhde, Donald J., Euclid, Ohio, US; Burdt, Dale M.,
Olmsted, Ohio, US

nur Cr^{III}

≡ GB 2 065 721 A
≡ US 4 263 059

mittelm. Pulverstoff

⑤4 WäBrige saure Chromatbeschichtungslösung, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Beschichten von Zink-, Zinklegierungs- und Cadimiumoberflächen

DE 30 38 699 A 1

BEST AVAILABLE COPY

52 433-BR

Anmelder: ROHCO, INC.
3203 West 71st Street
Cleveland, Ohio 44102
USA

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wäßrige saure Chromatbeschichtungslösung für die Behandlung einer Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß sie trivalente Chromionen als praktisch einzige Chromionen, Fluoridionen und eine Säure enthält und hergestellt worden ist durch Mischen einer grünen trivalenten Chromionenlösung mit einer blauen trivalenten Chromionenlösung.
2. Beschichtungslösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die grüne trivalente Chromionen enthaltende Lösung hergestellt worden ist durch Reduktion einer hexavalentes Chrom enthaltenden Lösung.
3. Beschichtungslösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die blaue trivalente Chromionen enthaltende Lösung einen pH-Wert von weniger als 1 aufweist und trivalente Chromionen, Fluoridionen und eine Säure enthält.
4. Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Säure um Salpetersäure handelt.
5. Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß die trivalenten Chromionen hergestellt worden sind durch Reduktion einer hexavalentes Chrom enthaltenden Lösung mit einem Alkalimetallsulfit oder -bisulfit.

6. Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den grünen und den blauen trivalenten Chromionen innerhalb des Bereiches von etwa 1:10 bis etwa 10:1 liegt.

7. Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie etwa gleiche Gewichtsmengen an grünen und blauen trivalenten Chromionen enthält.

8. Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Peroxid enthält.

9. Verfahren zur Herstellung einer wäßrigen sauren Chromatbeschichtungslösung für die Behandlung einer Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Stufen umfaßt:

(a) Herstellung eines grünen trivalenten Chromionenkonzentrats durch Reduzieren einer wäßrigen Lösung von hexavalentem Chrom mit einem Reduktionsmittel, das ausreicht, um das gesamte hexavalente Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren, und Erhöhung des pH-Wertes des Konzentrats auf einen Wert zwischen 2 und 4 mit einer Base,

(b) Herstellung eines blauen Konzentrats von trivalentem

Chrom durch Reduzieren einer wäßrigen Lösung von hexavalentem Chrom mit einem Reduktionsmittel, das ausreicht, um das gesamte hexavalente Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren, und Mischen der reduzierte Chromionen enthaltenden Lösung mit einer löslichen Fluoridverbindung und einer Säure und

- (c) Zugabe eines Teils des in der Stufe (a) erhaltenen grünen Konzentrats zu Wasser zusammen mit einem Teil des in der Stufe (b) erhaltenen blauen Konzentrats unter Bildung der Beschichtungslösung.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel ein Alkalimetallsulfit oder -bisulfit verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Säure eine Mineralsäure verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die blaue trivalente Chromionenlösung trivalentes Chrom, Fluoridionen und Salpetersäure enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis zwischen den grünen und den blauen trivalenten Chromionen innerhalb des Bereiches von etwa 1:10 bis etwa 10:1 liegt.

14. Verfahren zur Erzeugung eines Chromüberzugs auf einer

Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche mit einer wäßrigen sauren Lösung in Kontakt bringt, die trivalente Chromionen als praktisch einzige Chromionen, Fluoridionen und eine Säure enthält und hergestellt worden ist durch Zugabe eines grünen trivalenten Chromionenkonzentrats zu Wasser zusammen mit einem blauen trivalenten Chromionenkonzentrat.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das blaue trivalente Chromionenkonzentrat trivalentes Chrom, Fluoridionen und eine Säure enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Lösung außerdem ein Peroxid enthält.

17. Metallerzeugnis, gekennzeichnet durch eine Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberfläche, die mit der wäßrigen sauren Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 behandelt worden ist.

52 433-BR

Anmelder: ROHCO, INC.
3203 West 71st Street
Cleveland, Ohio 44102
USA

Wäßrige saure Chromatbeschichtungslösung, Verfahren
zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Beschich-
ten von Zink-, Zinklegierungs- und Cadmiumoberflächen

Die Erfindung betrifft trivalentes Chrom enthaltende Beschichtungslösungen für die Behandlung von Zink-, Zinklegierungs- und Cadmiumoberflächen, sie betrifft insbesondere neue saure Beschichtungslösungen, die enthalten oder bestehen aus einer Mischung aus grünen und blauen trivalenten Chromionenlösungen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Abscheidung von Chromatüberzügen auf Zink-, Zinklegierungs- und Cadmiumoberflächen sowie Metallerzeugnisse mit Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberflächen, die mit einem Chromatüberzug versehen sind.

Es sind bereits verschiedene Umwandlungsüberzüge auf Metalloberflächen zum Zwecke der Bildung eines Überzugs, der das Metall gegen Korrosion schützt, und auch als Unterlage zur Verbesserung der Haftung von anschließend aufgetragenen trocknenden organischen Finishes vorgeschlagen worden. Solche Umwandlungsüberzüge werden aufgebracht durch Behandlung der Oberflächen mit Lösungen von verschiedenen Chemikalien, die mit der Oberfläche reagieren unter Bildung des gewünschten Überzugs. Zu den üblicherweise verwendeten Umwandlungsüberzugs-Zusammensetzungen gehören wäßrige Phosphat- und Chromatlösungen. Zu den einfachsten Phosphatzusammensetzun-

gen gehören die sogenannten Eisenphosphatbäder, die beispielsweise Lösungen von Alkalimetallphosphaten enthalten und mit dem Eisen auf der Metalloberfläche reagieren unter Bildung eines Eisenphosphatüberzugs.

Es ist auch seit langem bekannt, daß Oberflächen aus Zink und Zinklegierungen durch Behandlung mit einer hexavalentes Chrom enthaltenden Säurelösung gegen Korrosion geschützt werden können. Es wurde angenommen, daß der Angriff der Lösung an der Oberfläche erleichtert wird, wenn die Lösung anfänglich eine geringe Menge trivalentes Chrom enthält, und es wurde vorgeschlagen, dieses trivalente Chrom einzuführen durch Zugabe einer Verbindung von trivalentem Chrom oder vorzugsweise durch Zugabe einer geringen Menge eines geeigneten Reduktionsmittels. Wenn solche Lösungen verwendet werden, wird durch die Reduktion von hexavalentem Chrom an den Zinkoberflächen mehr trivalentes Chrom gebildet, so daß die Konzentration an trivalentem Chrom zunehmend ansteigt und die Lösung gegebenenfalls verworfen werden muß, wenn die Qualität des Überzugs durch die Verschlechterung der Lösung beeinträchtigt wird. Derartige Lösungen, die Gemische von trivalentem Chrom und hexavalentem Chrom enthalten, sind beispielsweise in den US-Patentschriften 3 880 772, 3 795 549, 3 553 034, 3 404 046, 3 090 710, 2 911 332 und 2 902 392 beschrieben.

Die Behandlung von Zinkoberflächen mit Lösungen, in denen das Chrom vollständig im trivalenten Zustand vorliegt, ist beispielsweise in den US-Patentschriften 3 932 198, 3 647 569, 3 501 352 und 2 559 878 beschrieben. Trivalente Chromlösungen

sind auch in der britischen Patentschrift 1 461 244 beschrieben.

Die bekannten Chromlösungen und die damit hergestellten Überzüge sind jedoch insofern nicht völlig zufriedenstellend, als sie nicht immer den Anforderungen der Zinkplattierungsindustrie genügen. Eine der wichtigen Bedingungen, welche die Chrom enthaltende Lösung erfüllen muß, ist die, daß sie die Fähigkeit haben muß, ein klares bis hellblaues Finish auf der Metalloberfläche zu bilden. In der Vergangenheit war die Erzeugung dieses Finish auf Zink, das unter Verwendung einer cyanidhaltigen Lösung aufplattiert worden war, verhältnismäßig leicht bei Verwendung konventioneller Chromatbäder, die hexavalente Chromverbindungen, manchmal in Kombination mit anderen Verbindungen, wie z.B. Nitraten, Fluoriden, Sulfaten und dgl., enthalten. Mit der Entwicklung der alkalischen, cyanidfreien Zinkplattierungslösungen ist jedoch die Erzeugung des geeigneten Finish auf dem Zink durch Chromatierung schwierig geworden. Es wurde allgemein angenommen, daß die Schwierigkeiten aus der gleichzeitigen Abscheidung und dem Einschluß von verhältnismäßig großen Mengen an organischen Materialien aus den Zinkglanzbildnerkomponenten resultieren.

Ein anderer Problembereich beim Chromatieren ist die Eisenverunreinigung des Plattierungsbades, die zu einer schwarzen Verfärbung der Zinkplattierung beim Chromatieren führt. Dieses Problem tritt häufig auf in alkalischen cyanidfreien Bädern, die durch Umwandlung von cyanidhaltigen Bädern hergestellt worden sind. Cyanidbäder enthalten im allgemeinen

verhältnismäßig große Mengen an komplexgebundenem Eisen in Form von Ferrocyaniden. Wenn in dem Bad die Konzentration an freiem Cyanid den Wert von etwa 0 erreicht, beginnen sich diese Ferrocyanide während der Elektrolyse zu zersetzen und in dem Zinküberzug wird gleichzeitig auch Eisen abgeschieden. Dieses Problem kann auch in cyanidfreien Zinkbädern auftreten, in denen starke Chelatbildner oder Komplexbildner als Teil des Additivsystems verwendet werden. Die Quelle für das Eisen ist in diesem Falle allgemein das Einschleppen von gelöstem Eisen aus den vorgeschalteten Säurebeizbehältern. Das Eisenverfärbungsproblem tritt häufig in sauren Zinkplattierungsbädern auf, in denen der pH-Wert niedrig genug ist, so daß das Eisen in dem Bad gelöst werden kann entweder aus den nichtplattierten Bereichen der behandelten Teile oder aus den Teilen, die am Boden des Plattierungsbehälters liegen. Die allgemein anerkannte Erklärung für die Schwarzverfärbung ist die, daß die in konventionellen Chromatbädern verwendeten Chromverbindungen mit dem gleichzeitig abgeschiedenen Eisen reagieren unter Bildung von schwarzen Eisenoxiden.

Ein anderer Nachteil der Lösungen vom hexavalenten Chrom-Typ liegt auf dem Gebiet der Abfallbeseitigung. Die Betonung der Wasserverschmutzungsprobleme in jüngster Zeit hat die Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß Chromate starke Verschmutzungsmittel darstellen. Um dem Wasserqualitätsstandard zu genügen, muß das Abwasser häufig einer mehrstufigen Reinigung unterzogen werden, um Chromate aus den Abströmen zu entfernen. Typische Stufen

bei dieser Behandlung umfassen die Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom und die Ausfällung desselben beispielsweise mit Kalk. Diese Ausfällung führt zu einer Herabsetzung des Chromatgehaltes des Abstromwassers, dieses Verfahren ist jedoch sehr kostspielig.

Ein weiteres Problem, das bei den vorstehend beschriebenen Chromatfinishes aufgetreten ist, sind die unzureichenden Haftungseigenschaften, wenn bestimmte Farbanstriche auf die Chromatüberzüge aufgebracht werden, insbesondere wenn diese einem Salzspray ausgesetzt sind.

Chromatbeschichtungslösungen, die trivalentes Chrom als praktisch einziges vorhandenes Chromion, Fluoridionen, eine andere Säure als Salpetersäure und ein Oxidationsmittel, wie z.B. ein anorganisches Halogenat oder Peroxid, enthalten, sind in der US-Patentschrift 4 171 231 beschrieben. Aus diesen Lösungen werden vorteilhafte helle bis klare blaue Chromat-Finishes abgeschieden, es besteht jedoch der Wunsch, in der Lage zu sein, auch in Abwesenheit von Oxidationsmitteln in den Bädern akzeptable Chromatüberzüge abzuscheiden.

Es wurde nun gefunden, daß ein höchst vorteilhaftes klares bis hellblaues Chromat-Finish auf allen Typen von Zinkplattierungen und Cadmiumoberflächen, das der Oberfläche eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit verleihen kann, mit einer wäßrigen sauren Beschichtungslösung erhalten werden kann, die trivalentes Chrom als praktisch einziges vorhandenes Chromion enthält und in der Peroxid- oder andere Oxi-

6-
10

dationsmittel nicht erforderlich sind. Zusätzlich zu dem trivalenten Chrom enthält das Bad Fluoridionen und eine Säure. Bei dem zur Herstellung des Bades verwendeten trivalenten Chrom handelt es sich um ein Gemisch von grünem und blauem trivalentem Chrom.

Die grüne trivalente Chromlösung kann hergestellt werden durch Reduzieren einer wäßrigen Lösung von hexavalentem Chrom mit einem Reduktionsmittel, das ausreicht, um das gesamte hexavalente Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren, und durch Einstellen des pH-Wertes auf einen Wert zwischen 2 und 4. Das blaue trivalente Chrom wird hergestellt durch Reduzieren von hexavalentem Chrom mit einem Reduktionsmittel, das ausreicht, um praktisch das gesamte hexavalente Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren, und anschließende Zugabe von Fluoridionen und einer Säure (pH < 1).

Es wurde gefunden, daß es mit den erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen möglich ist, durch einmaliges Eintauchen ein zufriedenstellendes Chromatfinish auf allen Typen von Zinkplattierungen innerhalb eines breiten Arbeitsbereiches zu erzielen. Metallerzeugnisse mit Zink-, Zinklegierungs- oder Cadmiumoberflächen, die mit den erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen behandelt worden sind, weisen das gewünschte klare bis hellblaue Finish auf und sind durch eine überlegene Korrosionsbeständigkeit charakterisiert.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen,

die für die Behandlung einer Zink- oder Zinklegierungs-
oberfläche brauchbar sind, enthalten oder bestehen aus
einer Mischung von trivalentem Chrom als praktisch einzi-
gem vorhandene m Chromion, Fluoridionen und einer Säure.

Als Quelle für trivalente Chromlösungen können beispiels-
weise Lösungen von Chrom(III)sulfat oder Chrom(III)nitrat
verwendet werden, die bevorzugten trivalenten Chromlösun-
gen sind jedoch solche, die durch Reduktion einer wäßri-
gen, hexavalentes Chrom enthaltenden Lösung hergestellt
worden sind. Zur Herstellung der trivalenten Chromlösung
können verschiedene wasserlösliche oder in Wasser disper-
gierbare Quellen für hexavalentes Chrom verwendet werden,
vorausgesetzt, daß die zusammen mit dem hexavalenten Chrom
eingeführten Anionen oder Kationen keinen nachteiligen Ein-
fluß auf die Lösung selbst oder auf die beschichteten Zink-
oder Cadmiumoberflächen haben. Beispiele für hexavalente
Chrommaterialien, die verwendet werden können, sind Chrom-
säure (CrO_3), die Alkalimetallchromate, wie Natriumchro-
mat und Kaliumchromat, die Alkalimetalldichromate, wie Na-
triumdichromat und Kaliumdichromat, und dgl.

Verfahren zum Reduzieren von hexavalentem Chrom mit orga-
nischen und anorganischen Reduktionsmitteln sind allgemein
bekannt. So sind beispielsweise in den US-Patentschriften
3 063 877 und 3 501 352 Verfahren zum Reduzieren von Chrom-
trioxid mit Aldehyden und Alkoholen, wie z.B. Formaldehyd
und Butylalkohol, beschrieben. Die nach den Angaben in die-
sen Patentschriften verwendete Menge des Reduktionsmittels
reicht jedoch für die vollständige Reduktion des hexava-
lenten Chroms, wie sie erfindungsgemäß erforderlich ist,

nicht aus. Daher ist die erfindungsgemäß verwendete Reduktionsmittelmenge mindestens gleich der Menge, die für die vollständige Reduktion des hexavalenten Chroms zu trivalentem Chrom erforderlich ist.

Zu geeigneten anorganischen Reduktionsmitteln gehören Alkalimetalljodide, Eisen(II)salze, Schwefeldioxid, Wasserstoffperoxid und Alkalimetallsulfite, -bisulfite und -metabisulfite. Die Alkalimetallbisulfite und insbesondere Natrium- und Kaliummetabisulfit, sind bevorzugt. Wie oben angegeben, werden die Reduktionsmittel in Mengen verwendet, die ausreichen, um hexavalentes Chrom vollständig zu trivalentem Chrom zu reduzieren. Im allgemeinen beträgt die verwendete Sulfit- oder Bisulfitmenge weniger als 1 Gew.-% im Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Menge, die für die vollständige Reduktion von hexavalentem Chrom zu trivalentem Chrom erforderlich ist. Ein Überschuß an Bisulfit ist jedoch für die vorliegende Erfindung nicht nachteilig.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von trivalenten Chromlösungen, das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen angewendet werden kann, ist in der britischen Patentschrift 1 461 244 und in der US-Patentschrift 4 171 231 beschrieben. Eine Quelle für hexavalentes Chrom, wie z.B. Chromsäureflocken, wird in Wasser gelöst und das Reduktionsmittel wird langsam zugegeben, um die Reaktionswärme zu kontrollieren und die Reaktionsmischung bei der gewünschten Temperatur zu halten. Wenn die Zugabe zu schnell erfolgt, kann ein Kühlen erforderlich

sein.

Das neuartige (einzigartige) Merkmal der erfindungsgemäßen trivalenten Chromlösungen besteht darin, daß sie hergestellt werden durch Mischen von zwei verschiedenen trivalenten Chromlösungen, nämlich einer grünen Chromlösung und einer blauen Chromlösung. Die grüne Lösung wird vorzugsweise hergestellt durch Reduzieren von hexavalentem Chrom, wie vorstehend angegeben. Gemäß einer anderen Ausführungsform wird die grüne trivalente Chromlösung hergestellt aus einer konzentrierten Lösung eines trivalenten Chromsalzes, wie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ durch Zugabe einer Base, wie Natriumhydroxid, um den pH-Wert des Konzentrats auf etwa 3 bis 4 zu erhöhen. Es wird angenommen, daß die erforderliche maximale Menge an Natriumhydroxid etwa 3 Mol pro Mol Chrom(III)sulfat und pro 2 Mol Chrom(III)nitrat in den Konzentraten beträgt.

Eine blaue trivalente Chromlösung kann hergestellt werden durch Auflösen einer Quelle für hexavalentes Chrom in Wasser und Zugabe des Reduktionsmittels in einer Rate (Geschwindigkeit), die ausreicht, um die Reaktionswärme der Reaktionsmischung bei der gewünschten Temperatur zu halten, um das hexavalente Chrom zu trivalentem Chrom zu reduzieren, und anschließendes Zugabe von Fluoridionen und einer Säure zur Herabstzung des pH-Wertes auf weniger als 1.

Die Quelle für Fluoridionen mit den erfindungsgemäßen blauen trivalenten Chromlösungen kann irgendeine lösliche Fluoridverbindung sein, so lange die zusammen mit den Fluoridionen

eingeführten Ionen das Leistungsvermögen der Lösung nicht beeinträchtigen. Es können Metall- oder Ammoniumfluoride verwendet werden. Zu typischen Fluoridmaterialien gehören Fluorwasserstoffsäure, Alkalimetallfluoride und Alkalimetallhydrogenfluoride, wie Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Natriumhydrogenfluorid, Ammoniumhydrogenfluorid und dgl. Da eine hohe Wasserlöslichkeit wenn immer möglich erwünscht ist, sind gut lösliche Fluoride, wie Natrium- oder Ammoniumbifluoride, bevorzugt.

Bei der Säure, die bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten blauen Lösungen verwendet werden kann, kann es sich um eine organische Säure, eine Mineralsäure oder um Mischungen davon handeln. Zu Beispielen für brauchbare organische Säuren, gehören Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure. Zu geeigneten Säuren gehören auch Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Sulfamidsäure und Phosphorsäure. Salpetersäure und Schwefelsäure sind die bevorzugten Säuren. In dem blauen Konzentrat ist genügend Säure enthalten, um den pH-Wert auf unter 2 und vorzugsweise unter 1,0 herabzusetzen.

Eine blaue trivalente Chromlösung kann auch hergestellt werden durch Auflösen von trivalenten Chromsalzen, wie $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in Wasser und Zugabe von Säure und Ammoniumbifluorid, falls erforderlich, um den pH-Wert des Konzentrats auf unter 2 und vorzugsweise unter 1 einzustellen. Ein blaues trivalentes Chromnitratkonzentrat kann auch hergestellt werden aus Chromsäure, Wasserstoffperoxid und Salpetersäure. Die Neutralisation mit einer Base führt zu einem grünen triva-

lenten Chromkonzentrat.

Die erfindungsgemäßen Chromlösungen können auch Peroxidverbindungen, wie Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Harnstoffperoxid, oder ein Metallperoxid, wie Natriumperoxid, Kaliumperoxid, Zinkperoxid, Strontiumperoxid, Bariumperoxid oder Bleiperoxid, enthalten. Im allgemeinen ist Wasserstoffperoxid bevorzugt, da dadurch keine Fremdionen eingeführt werden, welche das Leistungsvermögen der Beschichtungslösung in nachteiliger Weise beeinflussen können. Auch wird das Peroxid im allgemeinen unmittelbar vor der Verwendung der Chromlösung zugegeben und ein Teil des Peroxids kann erforderlichenfalls einer Arbeitslösung zugesetzt werden, um die Menge der Chromatabscheidung zu kontrollieren (zu steuern). Das Peroxid kann in Mengen von bis zu 50 g pro Liter Bad vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen können auch eine geringe Menge eines kationischen Netzmittels enthalten. Durch die Anwesenheit solcher Netzmittel wird die Stabilität der Beschichtungslösungen verbessert und sie scheint die Zink- oder Zinklegierungsoberflächen zu passivieren, was zu einem verbesserten Korrosionsschutz für die Chromat-beschichtete Oberfläche führt. Zu den Typen von kationischen Netzmitteln, die bevorzugt in den erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen enthalten sind, gehören diejenigen, die von aliphatischen Aminen abgeleitet sind, und insbesondere eine Reihe von kationischen Netzmitteln auf Aminbasis, die von der Firma Armak Company unter den allgemeinen Handelsbezeichnungen "Armohib 25", "Armohib 28" und

"Armohib 31" erhältlich sind.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen enthalten im allgemeinen etwa 0,1 bis etwa 1 g pro Liter, vorzugsweise etwa 0,3 bis 0,7 g pro Liter trivalente Chromionen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten wäßrigen sauren trivalenten Chromlösungen wird in den folgenden Beispielen näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die darin angegebenen Teile und Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, alle auf das Gewicht.

Beispiel 1 (Blaue Lösung)

Die Lösung dieses Beispiels wird hergestellt durch Mischen der folgenden Bestandteile in den angegebenen Mengen und in der angegebenen Reihenfolge:

1,1 Vol./Vol.-% einer Cr(III)-Verbindung, hergestellt durch Umsetzen von 94 g/l Chromsäure mit 86,5 g/l Kaliummetabisulfit und 64 g/l Natriummetabisulfit in Wasser,
3 ml/l 96 %-ige Schwefelsäure,
3,6 g/l Ammoniumbifluorid,
0,25 ml/l eines organischen Additivs, bei dem es sich um eine Lösung von 32 ml/l Armohib 25 (Amin-Netzmittel, erhältlich von der Firma Akzona Chemicals) in Wasser handelt.

Beispiel 2 (Blaue Lösung)

Das Verfahren des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei dies-

mal die Schwefelsäure durch eine äquivalente Menge Salpetersäure (67 %-ig) ersetzt wird.

Beispiel 3 (Blaue Lösung)

Zu 28,4 Teilen Wasser werden 4,2 Teile Chromtrioxid und 24,4 Teile einer 25 %-igen Lösung von Natriummetabisulfit in Wasser zugegeben, während die Temperatur bei etwa 52°C (125°F) gehalten wird. Zu dieser Lösung werden 40 Teile Salpetersäure (67 %-ig) und 3 Teile Ammoniumbifluorid zugegeben. Dabei erhält man eine blaue trivalente Chromlösung mit einem pH-Wert <1.

Beispiel 4 (Grüne Lösung)

Eine Mischung von 71,4 Teilen Wasser, 4,2 Teilen Chromtrioxid und 44,4 Teilen einer 25 %-igen Lösung von Natriummetabisulfit in Wasser wird gerührt unter Kühlen, um die Temperatur bei etwa 52°C (125°F) zu halten. Bei der resultierenden Lösung handelt es sich um eine grüne trivalente Chromlösung mit einem pH-Wert zwischen 3 und 4.

Beispiel 5 (Blaue Lösung)

Eine Lösung wird hergestellt durch Mischen der folgenden Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und in den angegebenen Mengen:

0,5 g/l Cr(III), enthalten in einer wäßrigen Lösung von Chrom-(III)sulfat,
3 ml/l 96 %-ige Schwefelsäure,

3,6 g/l Ammoniumbifluorid,
0,25 ml/l des organischen Additivs gemäß Beispiel 1.

Diese Lösung wird vor ihrer Verwendung auf etwa 80°C erhitzt, um eine geeignete Hydratation des Cr(III) sicherzustellen.

Beispiel 6 *blau*

Es wird eine Lösung ähnlich der in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 4 ml/l konzentrierte Chlorwasserstoffsäure ersetzt wird.

Beispiel 7 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 6 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 55 ml/l 85 %-ige Phosphorsäure ersetzt wird.

Beispiel 8 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Schwefelsäure durch 7 g/l Sulfamidsäure ersetzt wird.

Beispiel 9 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch das organische Additiv 32 ml/l Armohib 28 in Wasser enthält.

Beispiel 10 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch kein organisches Additiv in der Lösung enthalten ist.

Beispiel 11 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 5 hergestellt, wobei diesmal jedoch kein organisches Additiv in der Lösung enthalten ist.

Beispiel 12 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 5 hergestellt, wobei es sich bei der trivalenten Chromquelle diesmal jedoch um etwa 0,5 g/l Chrom(III) in Form einer Chrom(III)-acetatlösung in Wasser handelt.

Beispiel 13 *blau*

Es wird eine ähnliche Lösung wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch 0,2 Vol./Vol.-% 35 %-iges Wasserstoffperoxid in der Lösung enthalten sind.

Beispiel 14 *blau*

Es wird eine Lösung ähnlich der in Beispiel 5 hergestellt, wobei diesmal jedoch 0,2 Vol.-/Vol.-% 35 %-iges Wasserstoffperoxid in der Lösung enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Lösungen werden hergestellt durch Mischen einer blauen trivalenten Chromlösung mit einer grünen trivalenten Chromlösung. Die Menge des in der erfindungsgemäßen Lösung enthaltenen blauen und grünen Chroms kann über einen breiten Bereich variiert werden, wobei das Gewichtsverhältnis von blauem Chrom zu grünem Chrom im allgemeinen zwischen etwa 1:10 und etwa 10:1 liegt. Obgleich die genaue chemische Natur der beiden Chromformen noch nicht geklärt ist, wurde gefunden, daß die Eigenschaften von Überzügen, die aus den erfindungsgemäßen Lösungen abgeschieden worden sind, wie z.B. die Korrosionsbeständigkeit, verbessert sind, verglichen mit den Eigenschaften von Überzügen, die aus der verwendeten grünen Chromatlösung allein oder der verwendeten blauen Chromatlösung allein abgeschieden worden sind.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die erfindungsgemäßen Lösungen und alle darin angegebenen Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Volumen.

Beispiel A

Lösung des Beispiels 3	1,5 Teile
Lösung des Beispiels 4	1,5 "
Wasser	97 "

Beispiel B

Lösung des Beispiels 3	10 Teile
Lösung des Beispiels 4	1,5 "
Wasser	88,5 "

Beispiel C

Lösung des Beispiels 3	1,5 Teile
Lösung des Beispiels 4	10 "
Wasser	88,5 "

Beim Beschichten, das unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt wird, wird die Zink- oder Cadmiumoberfläche in der Regel zuerst auf chemische und/oder physikalische Weise gereinigt, um irgendwelches Fett, Schmutz oder Oxide zu entfernen, obgleich derartige Behandlungen nicht immer erforderlich sind. Nach dem Spülen der Oberfläche mit Wasser wird die Oberfläche dann mit den erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Beschichtungslösungen behandelt. Die Behandlung kann nach irgendeiner der üblicherweise angewendeten Methoden, beispielsweise durch Besprühen, Aufbürsten, Eintauchen, Walzenbeschichten, Umkehrwalzenbeschichten und Fließbeschichten, erfolgen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen sind besonders vorteilhaft in einem Eintauchbeschichtungssystem.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen während des Aufbringes beträgt im allgemeinen etwa 1 bis etwa 4 und er liegt vorzugsweise zwischen etwa 1 und etwa 2. Die aus einem bereits fertigen trivalenten Chromsalz (beispielsweise Chromchlorid) oder durch Reduktion von hexavalentem Chrom mit bestimmten Reduktionsmitteln, wie Schwefeldioxid, hergestellten Lösungen sind bereits sauer und ergeben blaue Lösungen. Zur Herstellung einer grünen Lösung ist es erforderlich, den pH-Wert des Konzentrats durch

Zugabe eines alkalischen Reagens einzustellen. Zu solchen Reagentien gehören Ammoniumhydroxid, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid.

Die Auftragstemperatur der Beschichtungslösungen auf die Metalloberfläche liegt in der Regel zwischen etwa 10 und etwa 50°C, vorzugsweise zwischen etwa 20 und etwa 35°C. Wenn das Auftragen durch Tauchen oder Eintauchen erfolgt, wird eine Tauch- oder Eintauchzeit von etwa 10 bis etwa 30 Sekunden, vorzugsweise von etwa 10 Sekunden, angewendet. Wenn zur Erzielung des gewünschten Finish eine zusätzliche Zeit erforderlich ist, ist dies ein Anzeichen dafür, daß die Beschichtungszusammensetzung mit einem oder mehreren der Bestandteile regeneriert (ergänzt) werden muß.

Nach der Chromatbehandlung kann die Metalloberfläche mit Wasser, in der Regel bei einer Temperatur unterhalb etwa 50°C, gespült und dann getrocknet werden. Das Trocknen kann durch Anblasen mit Luft von Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen, in der Regel bis zu etwa 65°C, erfolgen. Der auf den Zink- und Cadmiumoberflächen unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte Umwandlungsüberzug ist im allgemeinen ein klares Finish. Die erfindungsgemäßen Chromatüberzüge verleihen dem Metall nicht nur ein attraktives Aussehen, sondern verbessern auch die Korrosionsbeständigkeit und die Haftung eines Farbanstriches.

In dem nachfolgenden Beispiel wird das Verfahren zum Be-

schichten von Zinkoberflächen mit den erfindungsgemäßen wäßrigen sauren Lösungen bzw. Zusammensetzungen erläutert.

Frisch plattierte Zinkplatten werden etwa 15 bis etwa 30 Sekunden lang in die Lösung des Beispiels A eingetaucht, wobei auf der Oberfläche eine ~~blaue~~ Farbe auftritt. Die Platten werden aus der Lösung herausgenommen, mit Wasser abgespült und über einen Zeitraum von 48 Stunden bei Raumtemperatur trocknen gelassen. Die getrockneten Platten werden mit einem 5 %-igen neutralen Salzspray behandelt und auf Korrosion hin untersucht.

Zu Vergleichszwecken wird das gleiche Verfahren mit dem gleichen Typ von frisch plattierten Zinkplatten unter Verwendung der Lösung des Beispiels 3 und der Lösung des Beispiels 4 als Beschichtungslösungen durchgeführt. Die behandelten Platten werden dem gleichen neutralen Salzspray ausgesetzt und nach 24 Stunden werden die Platten auf das Auftreten einer Korrosion hin untersucht.

Die Ergebnisse des 24-stündigen Salzsprühtests sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Diese Ergebnisse zeigen die mit den erfindungsgemäßen Lösungen erzielte verbesserte Korrosionsbeständigkeit.

Ergebnisse des Salzspray-Korrosionstests

Bad gemäß	starke Korrosion (%)	Gesamtkorrosion (%)
Beispiel 3	15	70
Beispiel 4	15	60
Beispiel A	10	25

Eine ähnlich gute Korrosionsbeständigkeit erhält man, wenn frisch plattierte Zinkplatten mit den Lösungen des Beispiels B oder C beschichtet werden.

Wie weiter oben angegeben, können die vorteilhaften Ergebnisse, wie sie vorstehend angegeben worden sind, mit den erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen bzw. Beschichtungszusammensetzungen auf allen Typen von Zinkplatten und über einen breiten Arbeitsbereich der Chromatkomponenten erzielt werden. Die erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen bzw. -zusammensetzungen sind daher brauchbar auf Zinkplattierungen, die unter Verwendung von alkalischen, cyanidfreien Zinkplattierungslösungen, alkalischen Cyanid-Zinkplattierungslösungen und sauren Zinklösungen abgeschieden worden sind.

Nachdem ein Metallerzeugnis (Metallgegenstand) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungslösung behandelt worden ist, ist es häufig bevorzugt, eine organische Beschichtungsmasse aufzubringen, bei der es sich um einen trocknenden Überzug, wie z.B. einen Farbanstrich, einen Lack, einen Firnis, ein Kunstharz oder Email oder um einen elektrostatisch abgeschiedenen Pulverüberzug handeln kann. Beispiele für trocknende Überzüge, die verwendbar sind, sind Acryl-, Alkyd-, Epoxy-, Phenol-, Melamin- und Polyvinylalkoholharze und-farbanstriche.

Das Aufbringen einer trocknenden Beschichtungsmasse kann erfolgen nach irgendeiner der üblichen Methoden, beispielsweise

weise durch Aufbürsten, Aufsprühen, Eintauchen, Walzenbeschichten, Fließbeschichten, durch elektrostatische oder elektrophoretische Anziehung. Das beschichtete Erzeugnis (Gegenstand) wird auf eine für die trocknende Beschichtungsmasse am besten geeignete Weise, beispielsweise durch Trocknen an der Luft bei Umgebungstemperatur oder erhöhter Temperatur, durch Brennen in einem Ofen und durch Brennen unter Infrarotlampen, getrocknet. In den meisten Fällen beträgt die Dicke des getrockneten Films aus der trocknenden organischen Beschichtungsmasse etwa 0,0025 bis etwa 0,254 mm (0,1 bis 10 mils), vorzugsweise etwa 0,0076 bis etwa 0,107 mm (0,2 bis 5 mils).

Aus der vorstehenden Beschreibung geht hervor, daß zu den Vorteilen, die durch die vorliegende Erfindung erzielt werden, die folgenden gehören:

Die Vermeidung von hexavalentem Chrom als Verunreinigungsmittel in dem Verfahrensabstrom, die Erleichterung der Kontrolle, da die Notwendigkeit der Zugabe von Komponenten sich aus dem Aussehen der Teile ergibt, die Möglichkeit der Verwendung der gleichen Chromlösung auf nahezu allen Typen von Zinkplattierungen, unabhängig von dem Abscheidungsverfahren, die konstante Reproduzierbarkeit des Finish-Aussehens, eine gute Haftung eines Farbanstrichs an dem behandelten Metall und eine gute Korrosionsbeständigkeit. Darüber hinaus werden diese vorteilhaften Ergebnisse erzielt, ohne daß dafür Oxidationsmittel, wie z.B. Peroxide, erforderlich sind.

— — —

Anmelder: ROHCO, INC.
3203 West 71st Street
Cleveland, Ohio 44102
USA

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft wäßrige saure Chromatbeschichtungs-
lösungen für die Behandlung von Zink-, Zinklegierungs- oder
Cadmiumoberflächen, die trivalentes Chrom als praktisch
einzige vorhandene Chromionen, Fluoridionen und eine Säure ent-
halten, wobei die trivalenten Chromionen bestehen aus ei-
ner Mischung von grünem und blauem trivalentem Chrom. Ein
Verfahren zur Herstellung des grünen trivalenten Chroms
besteht darin, daß eine wäßrige Lösung von hexavalentem
Chrom mit einem Reduktionsmittel reduziert wird, das aus-
reicht, um das gesamte hexavalente Chrom zu trivalentem
Chrom zu reduzieren. Das blaue trivalente Chrom kann her-
gestellt werden durch Reduzieren von hexavalentem Chrom
mit einem Reduktionsmittel und Zugabe einer Säure und
von Fluoridionen (pH < 1). Chromatüberzüge auf Zink-, Zink-
legierungs- und Cadmiumoberflächen werden hergestellt,
indem man diese Oberflächen mit einer erfindungsgemäßen
wäßrigen sauren Lösung in Kontakt bringt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1

Color comparison of various passive layers

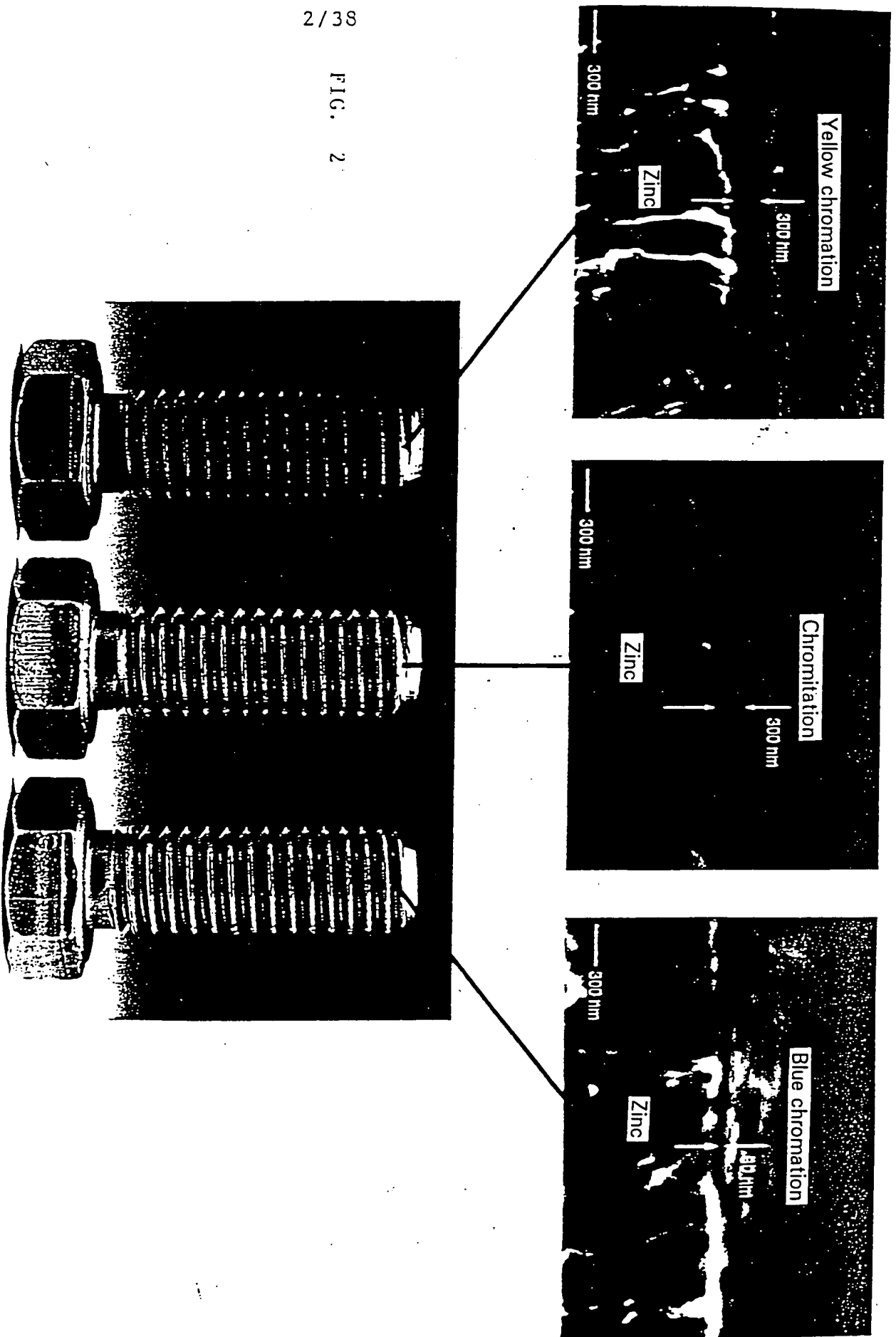


Substrate: Zinc-plated screws

Blue chromation:	Left picture half
Invention:	Center
Yellow chromation:	Right picture half

THIS PAGE BLANK (USPTO)

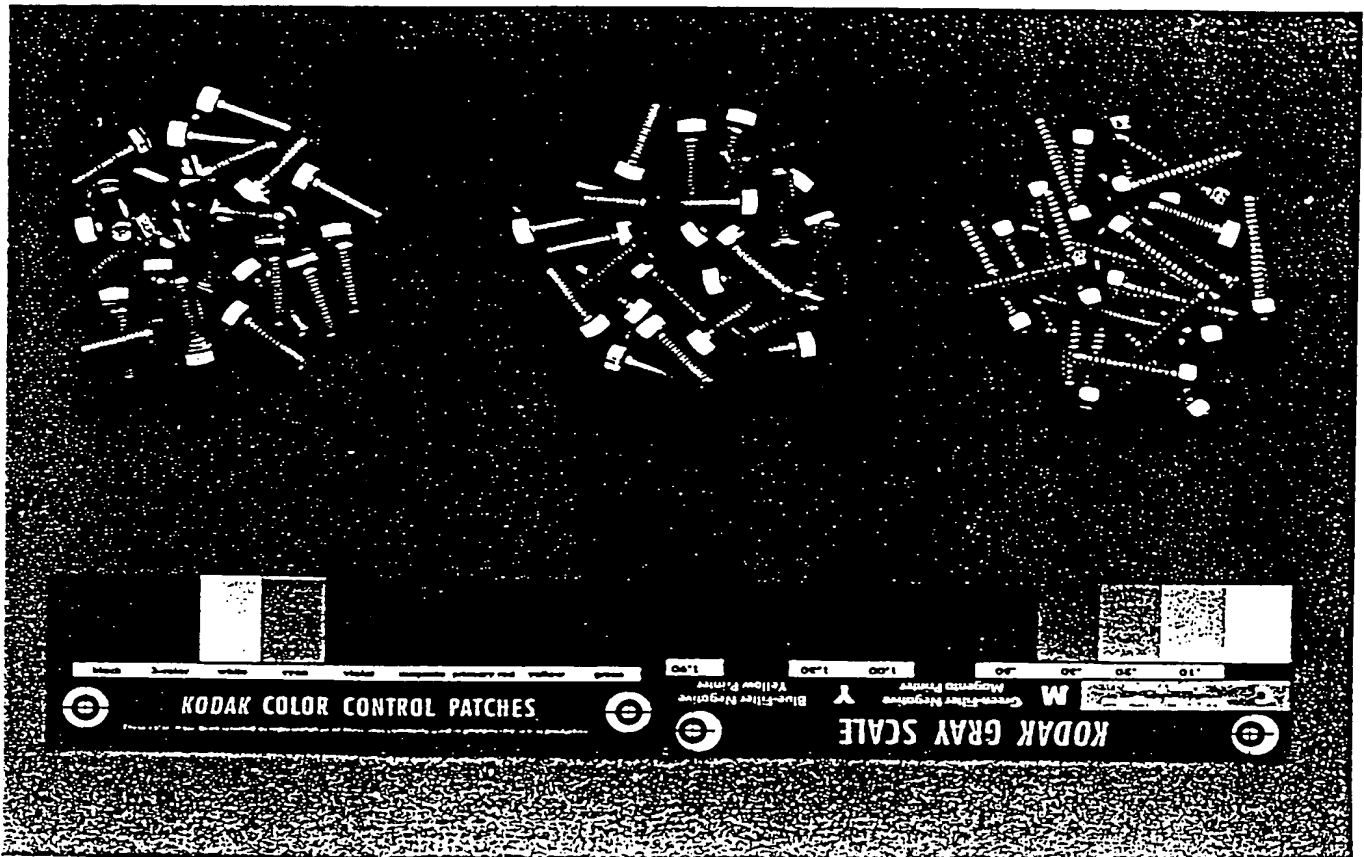
FIG. 2



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 3

Bandwidth of iridescence according to the present invention
(on zinc-plated screws)



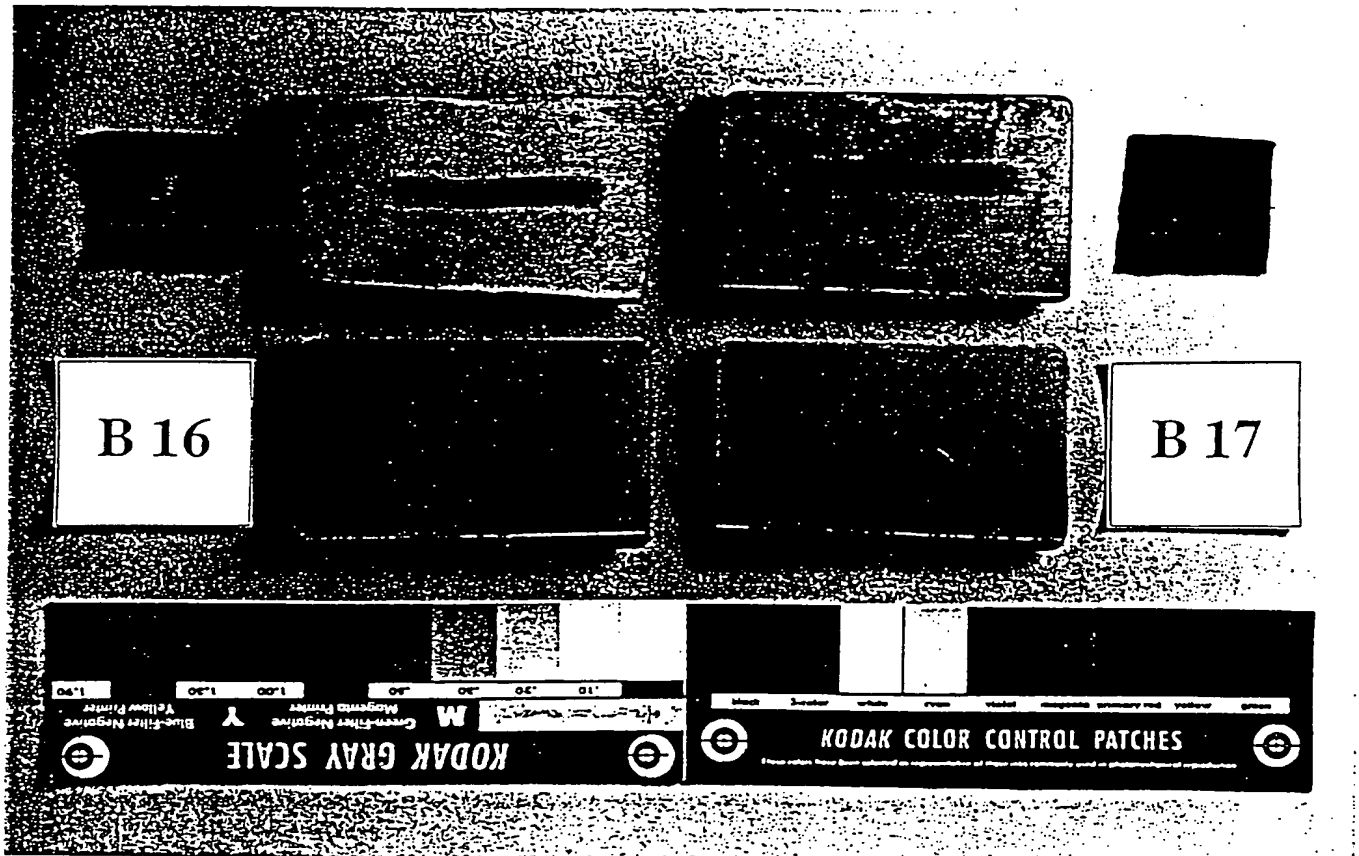
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 4

Comparison test with EP 0 034 040

Example 16

Example 17



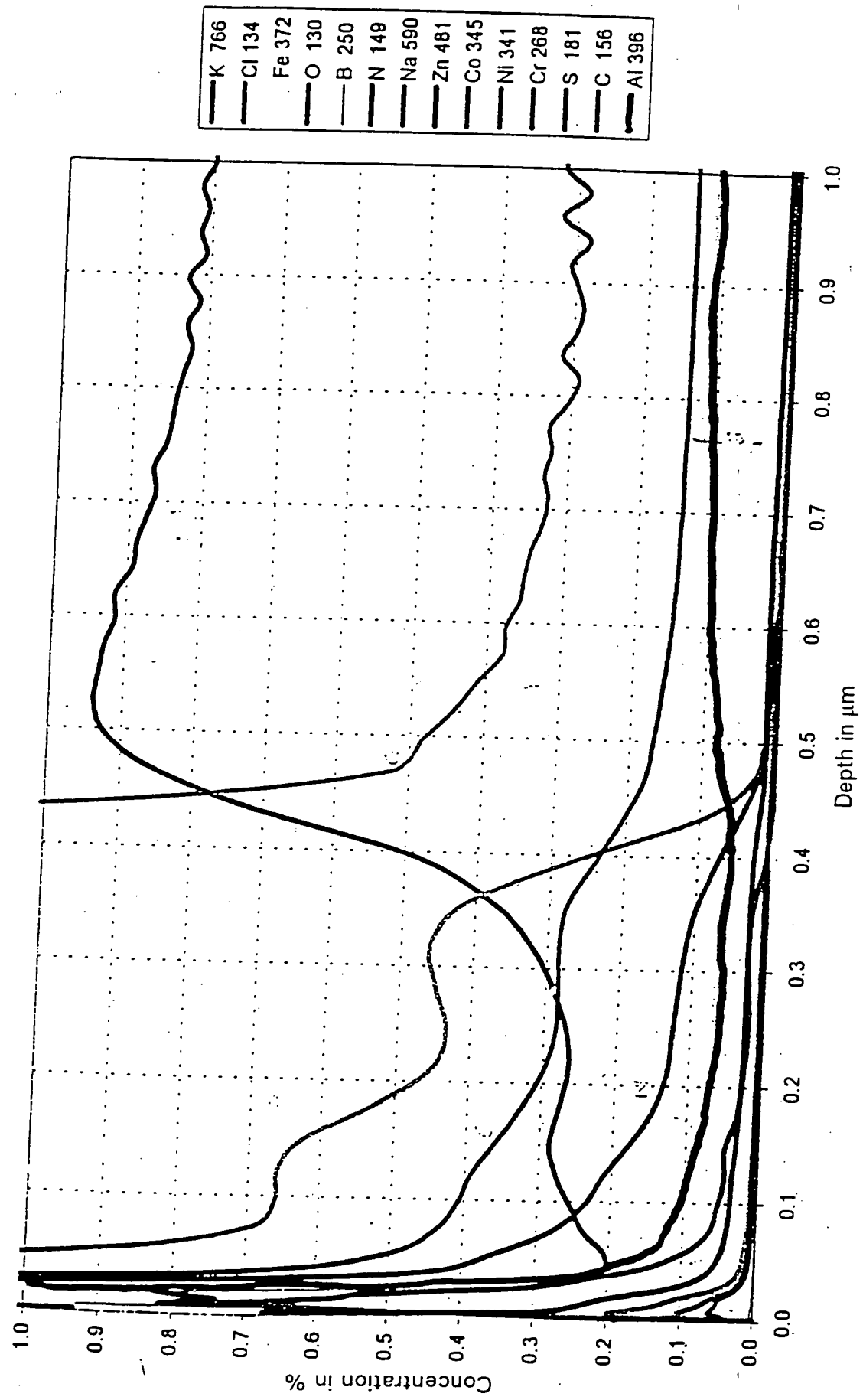
The upper picture half, one the outer left and right, shows a black cloth whereby the abrasions on the metal sheets shown in the top picture half were obtained. Layer portions - discernible as whitish stains - are on both pieces of cloth. The lower picture half shows the unmarred layers of the prior art.

Substrate: Zinc-plated steel sheet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 5

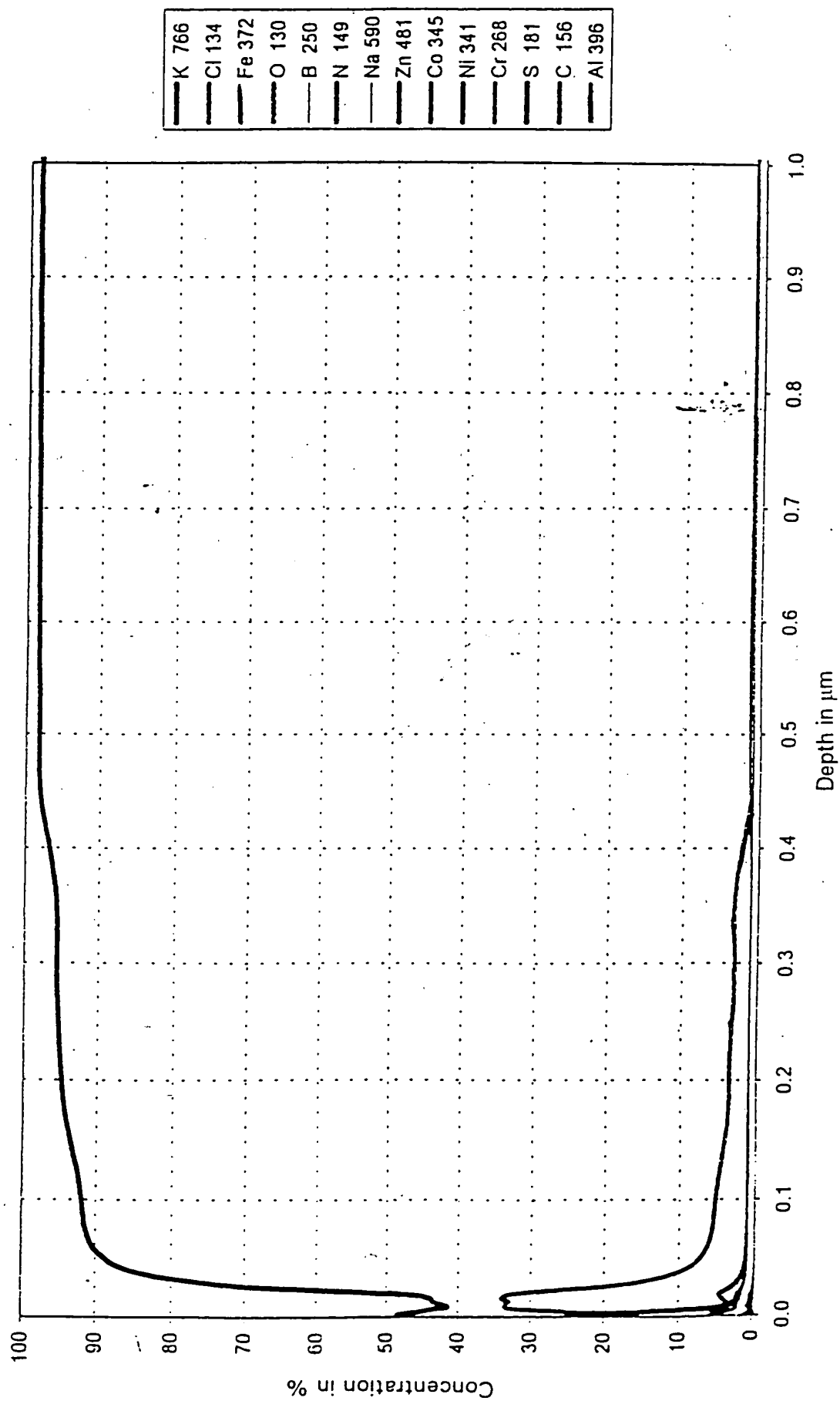
Diagram 1
Pattern 1, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

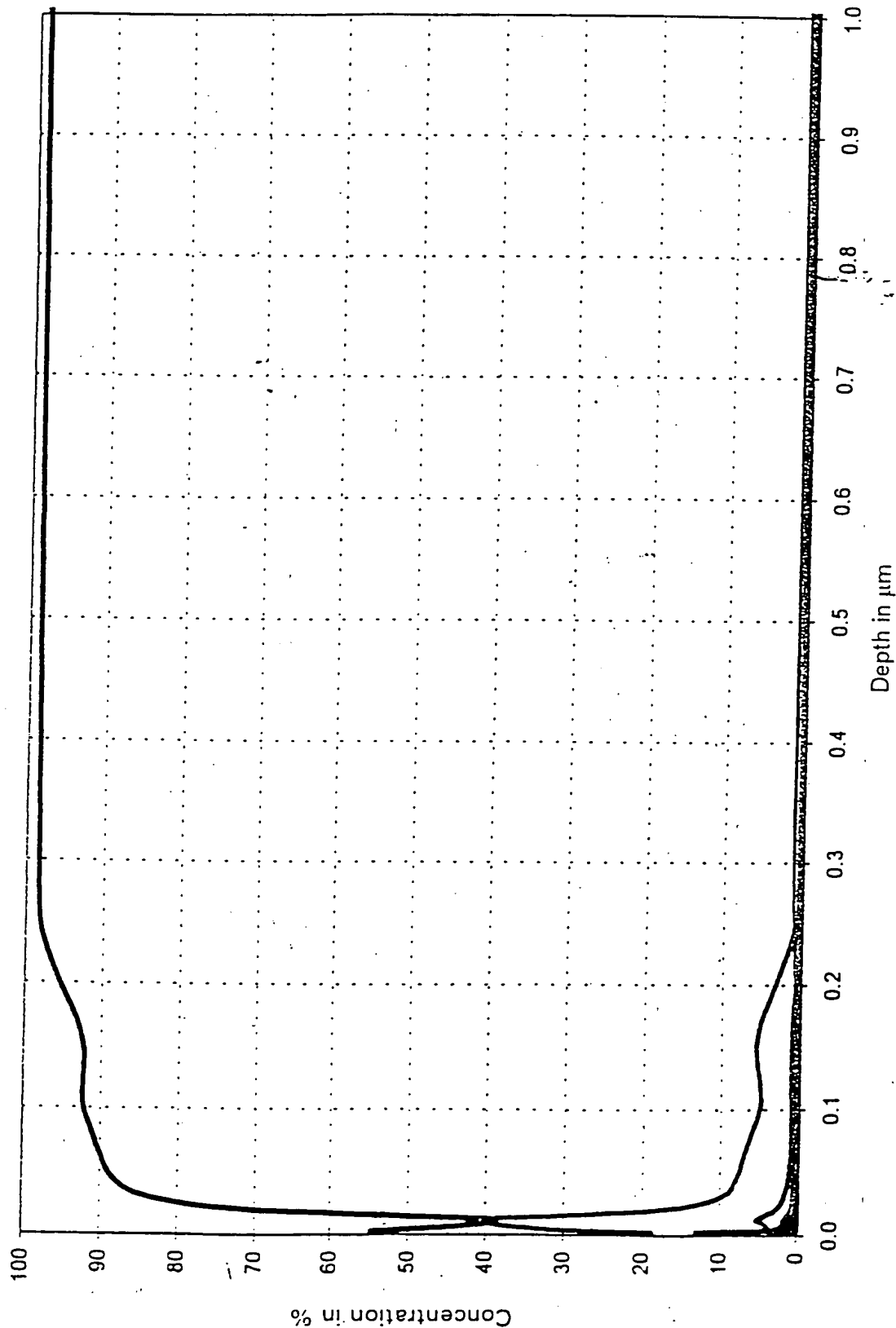
Pattern 1, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

Sample 1, Measurement Position B

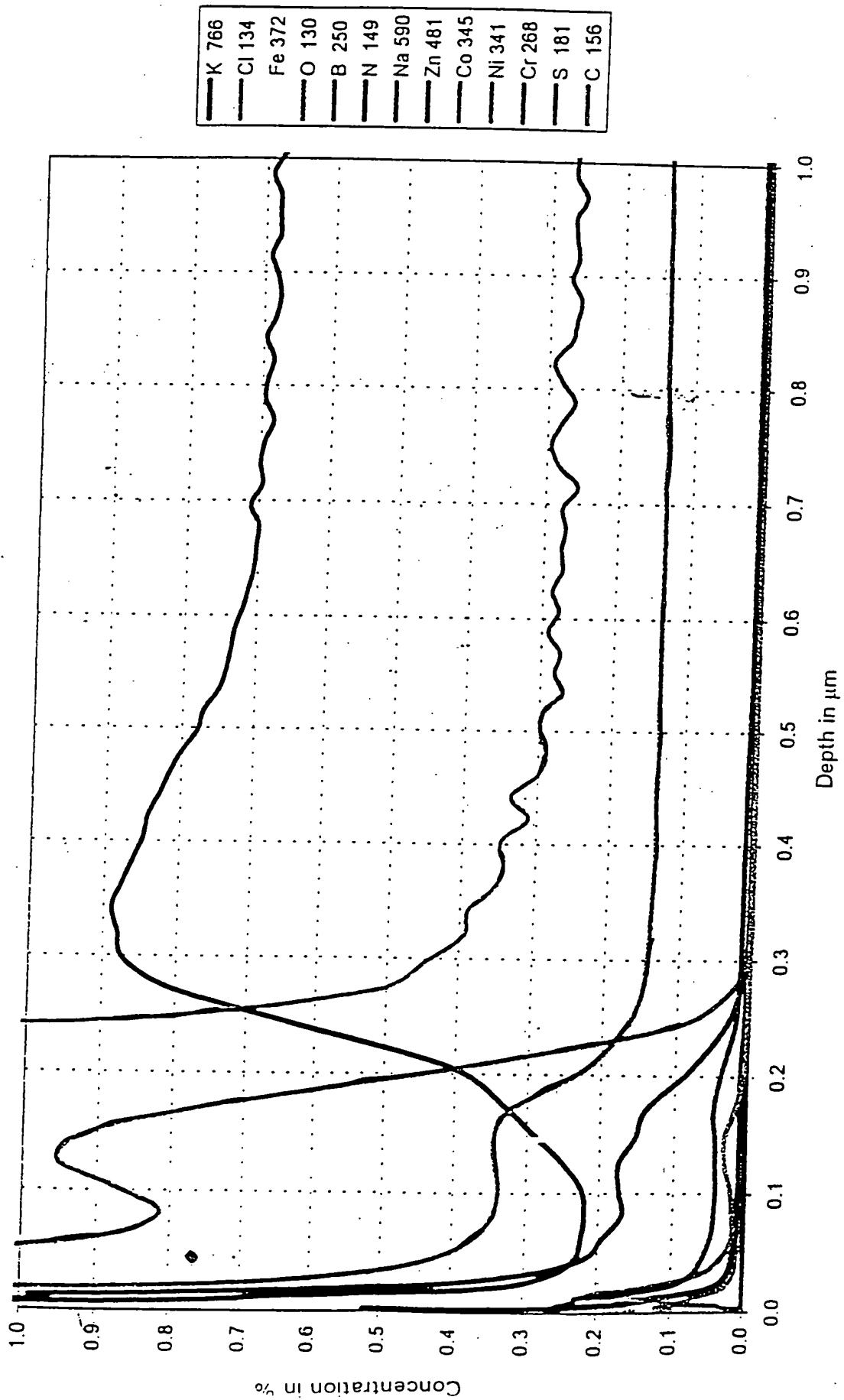


—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 1, Measurement Position B

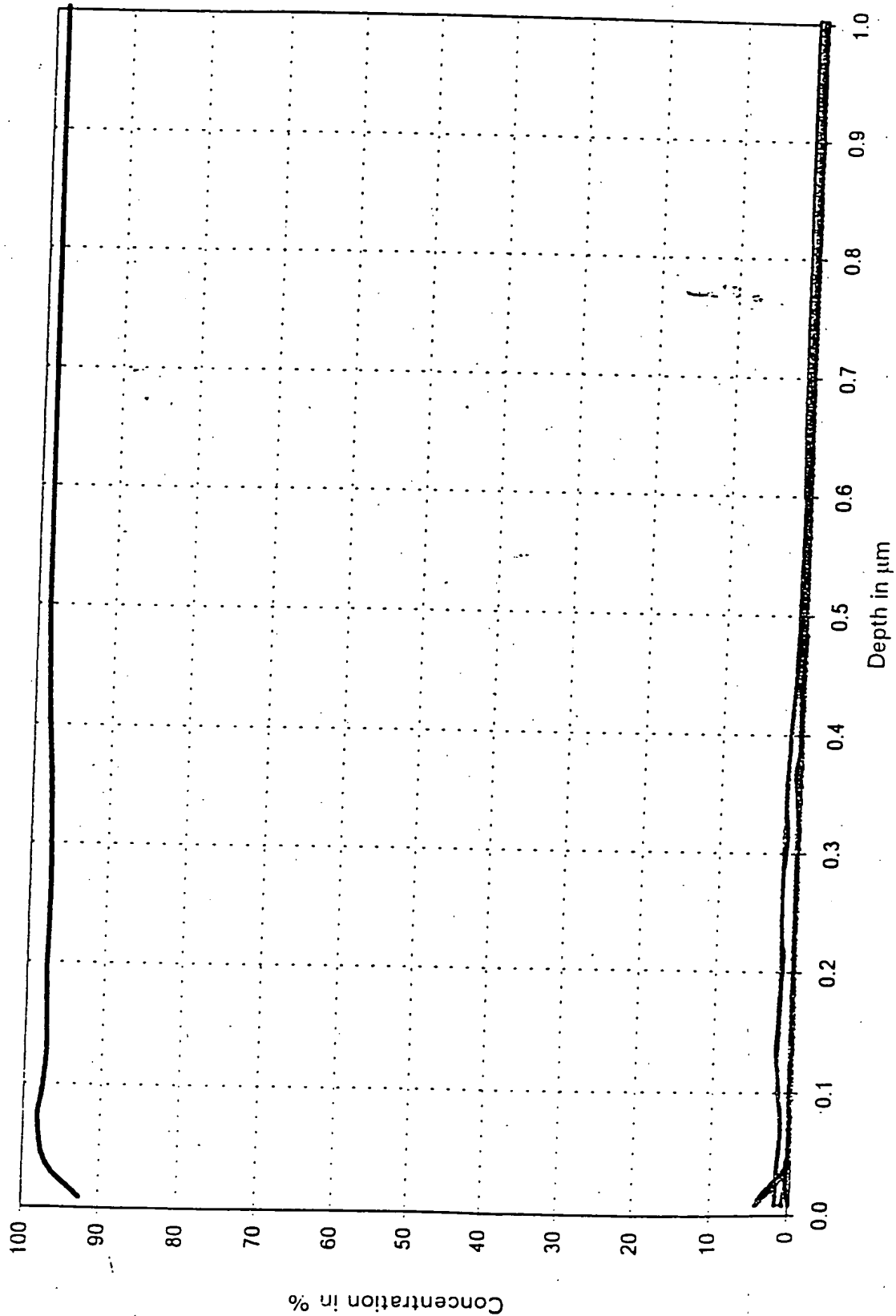


THIS PAGE BLANK (USPTO)

—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

Diagram 1

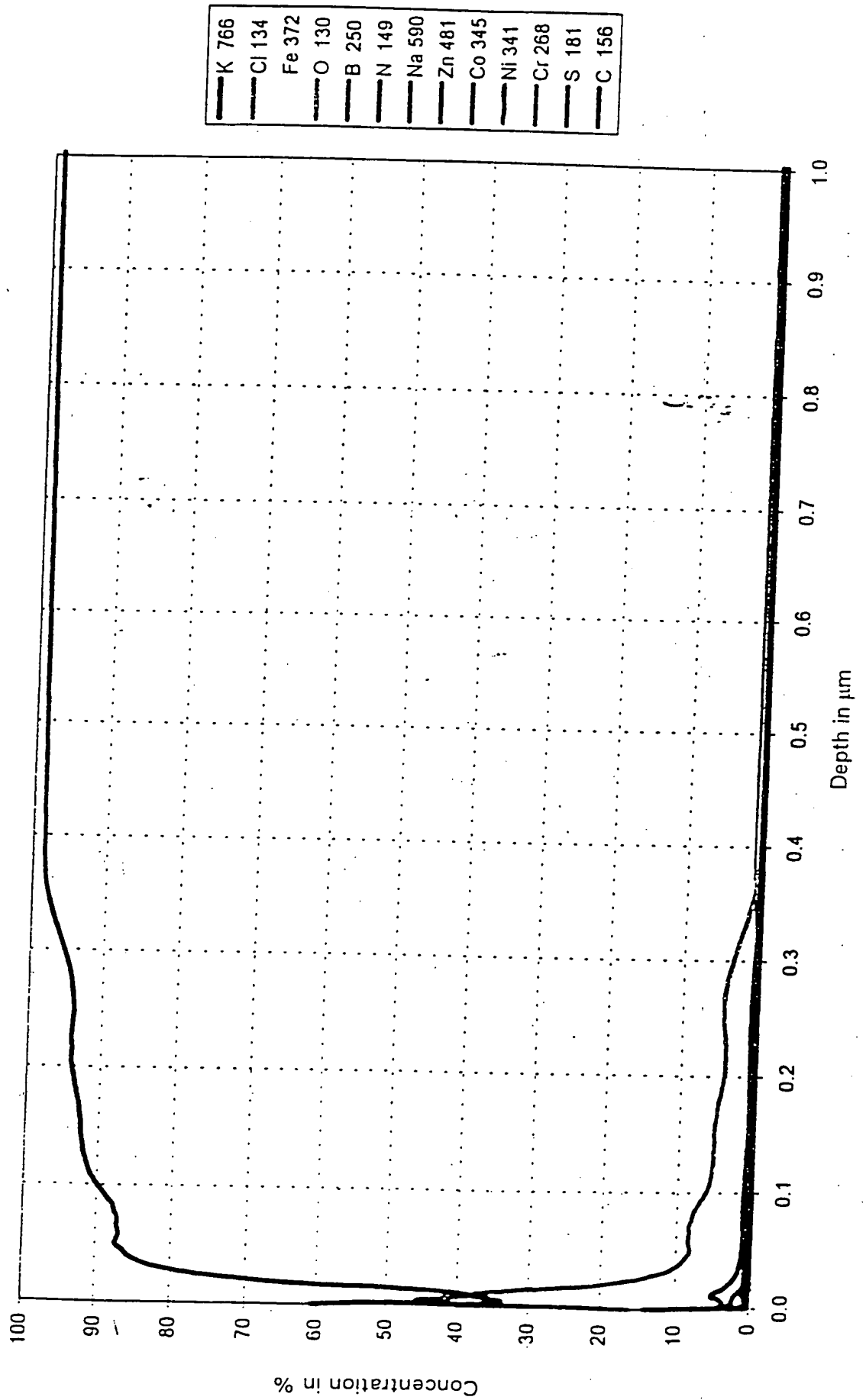
Sample 2, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

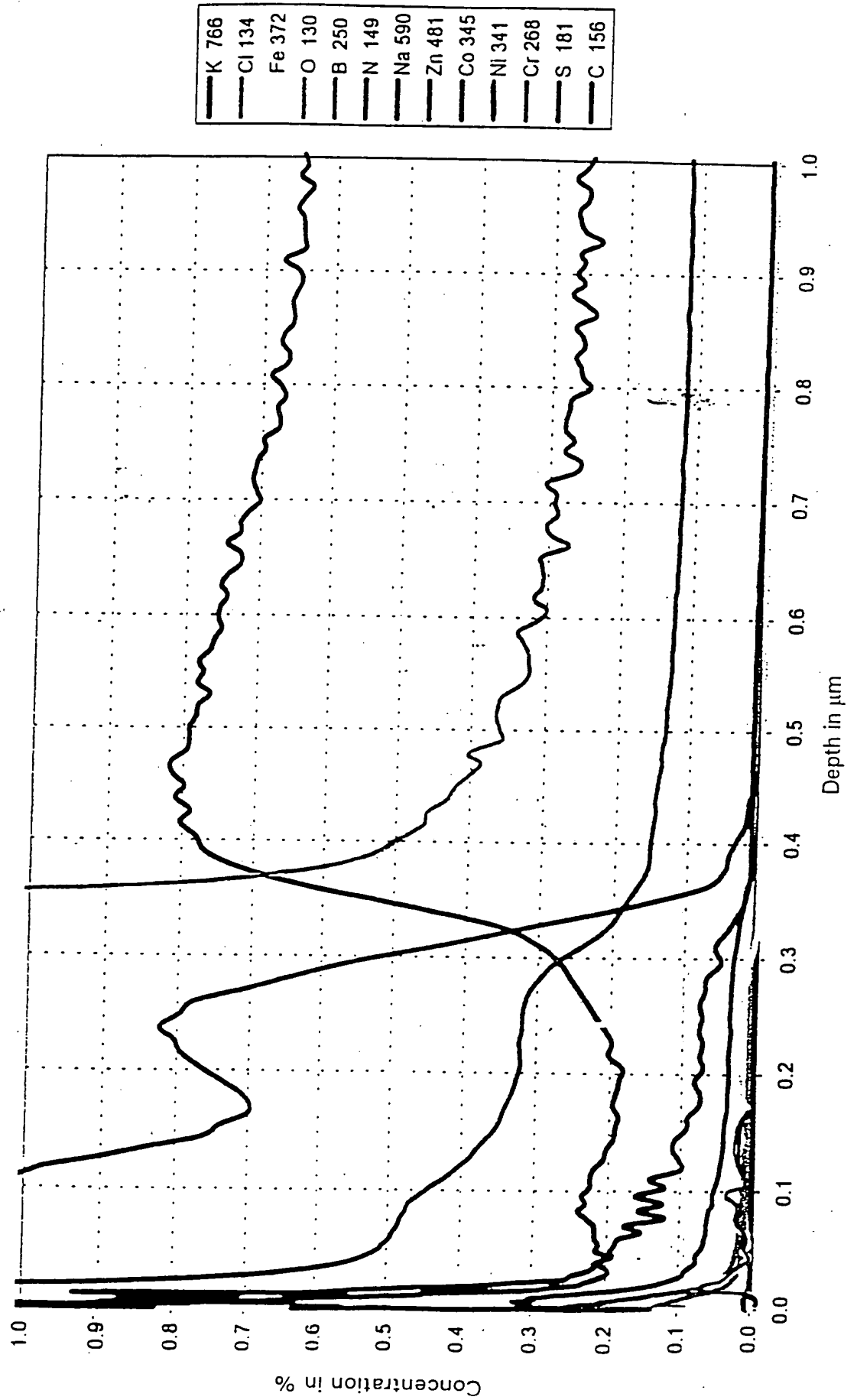
Diagram 1
Sample 2, Measurement Position B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

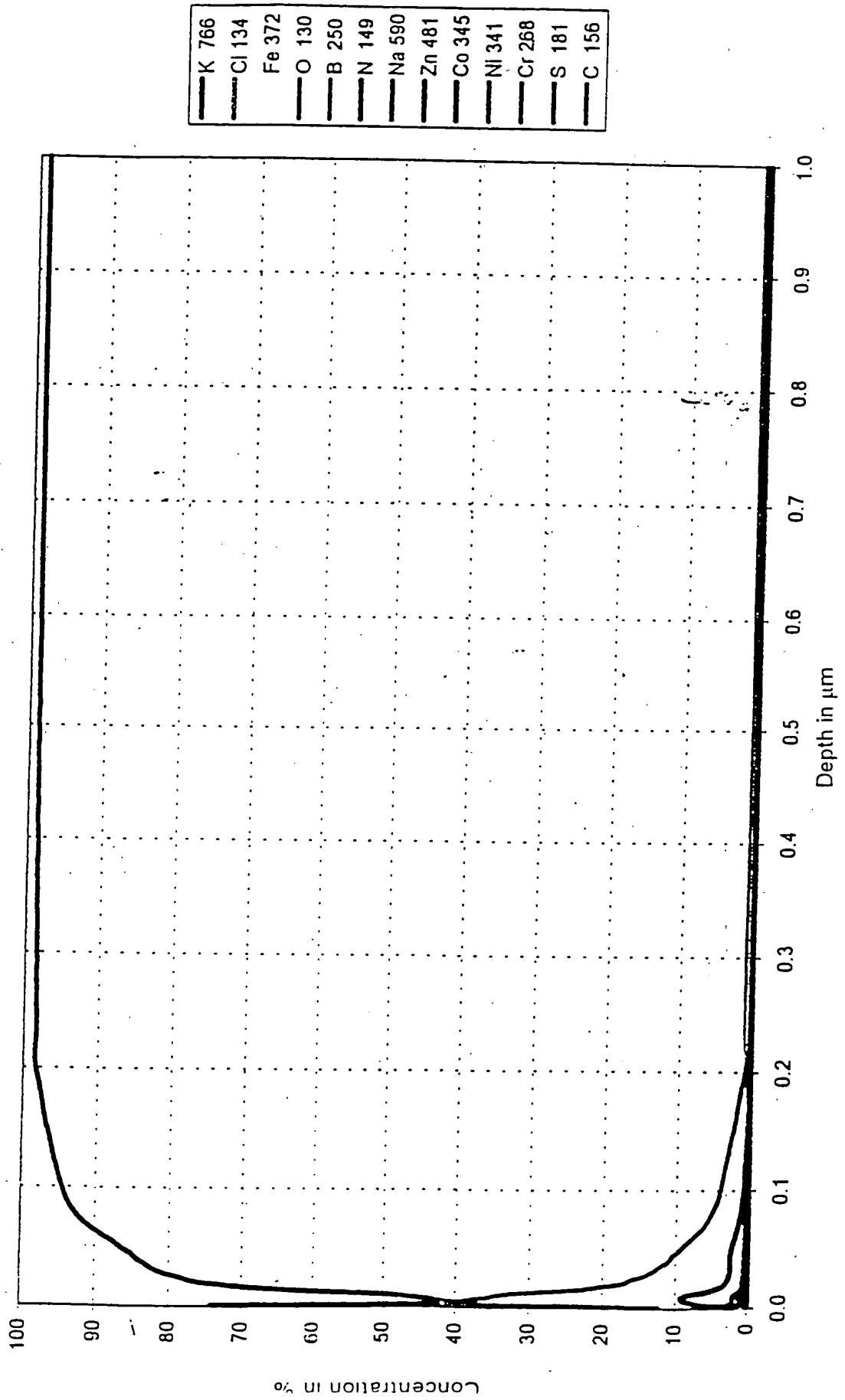
Sample 2, Measurement Position B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

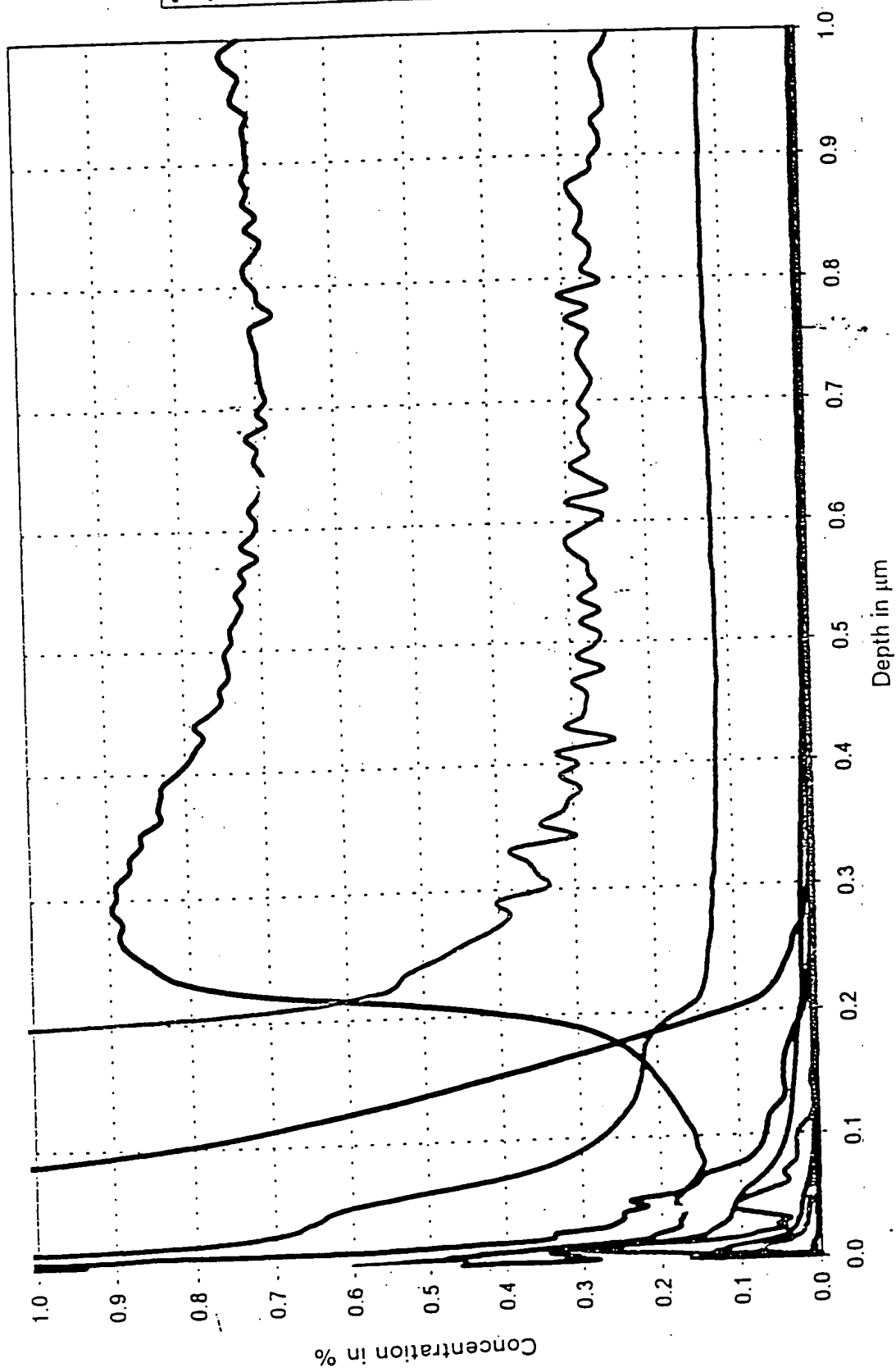
Sample 3, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

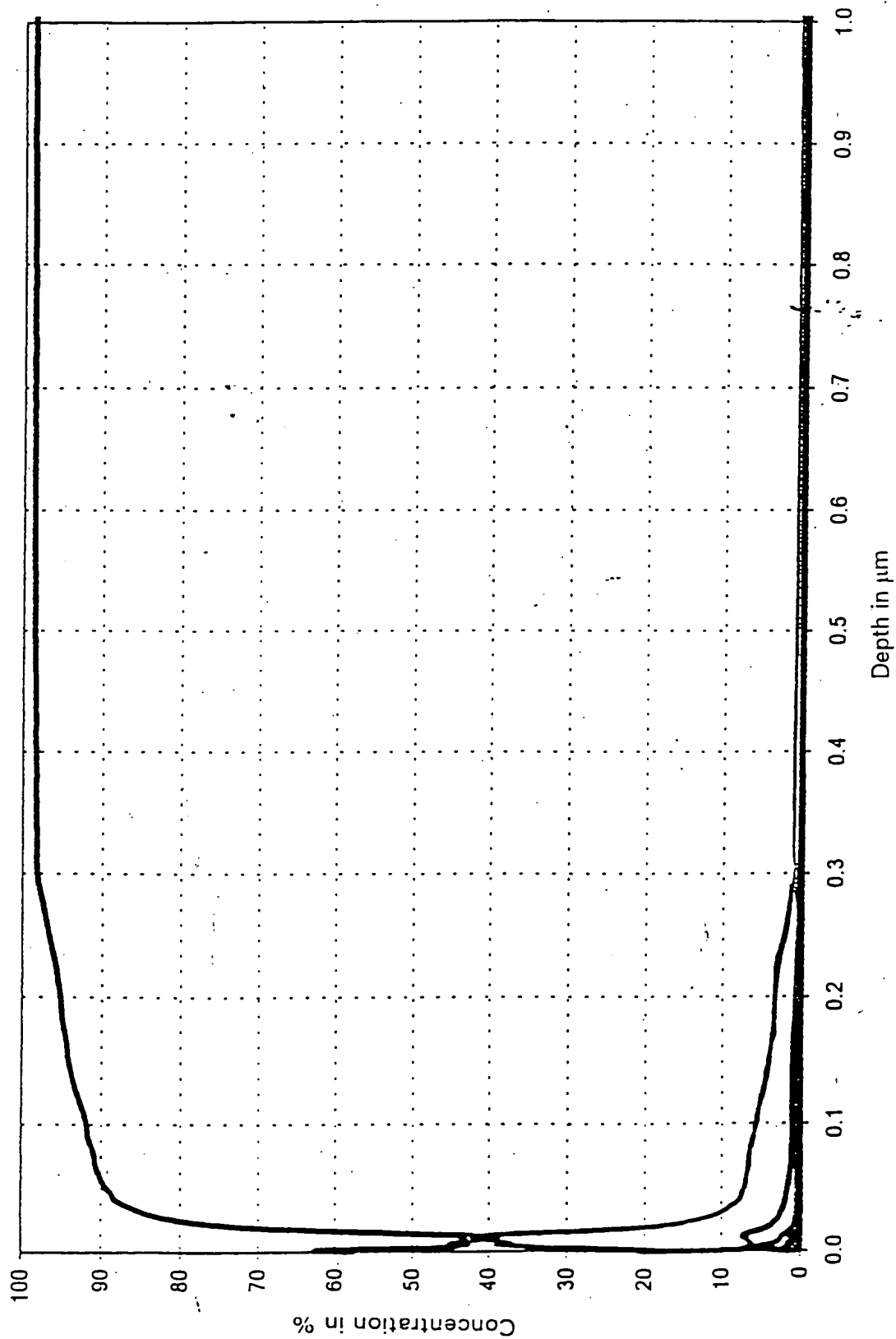
Diagram 2

Sample 3, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Sample 4, Measurement Position A



—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 4, Measurement Position A

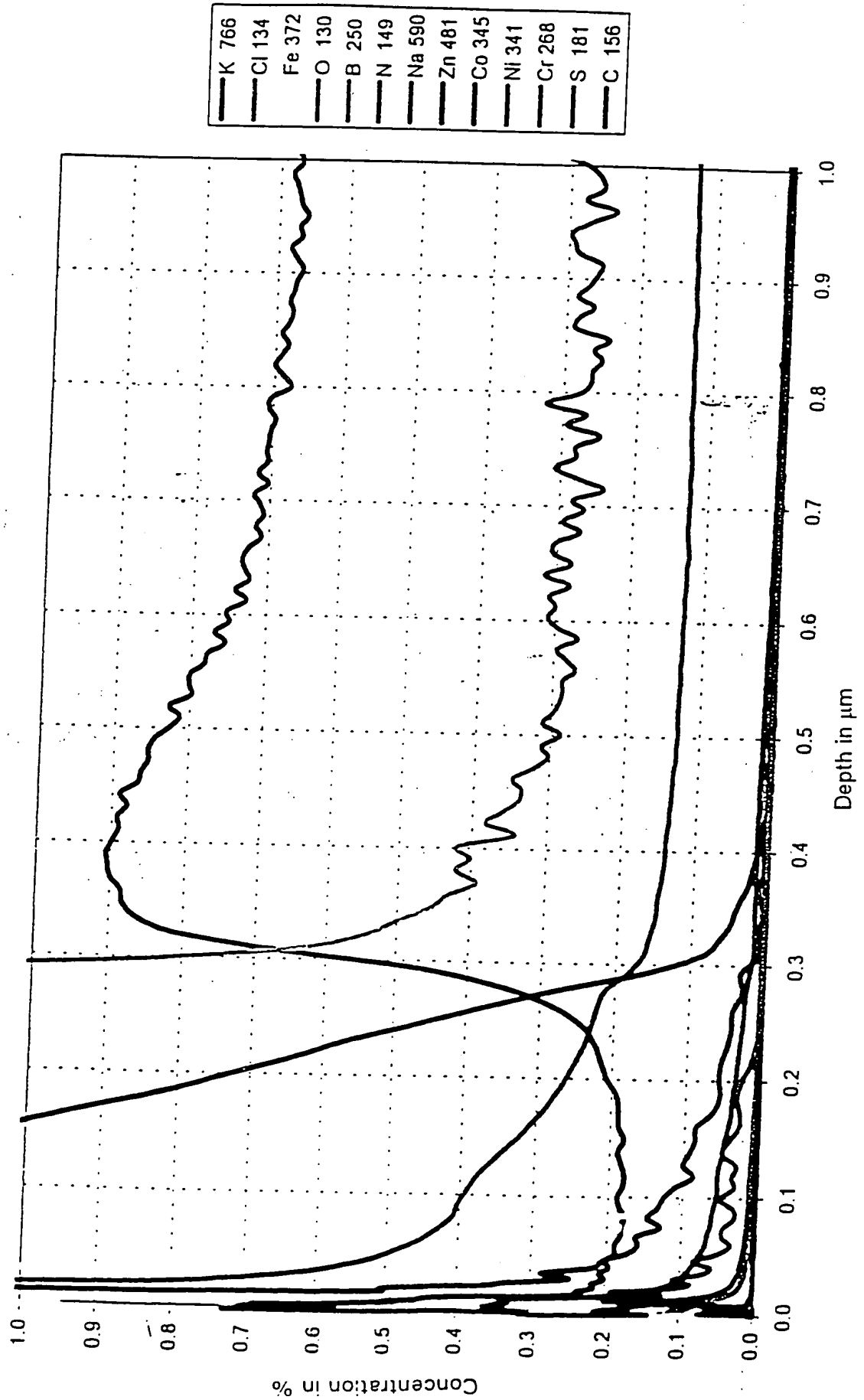


FIG. 16

THIS PAGE BLANK (USPTO)

—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

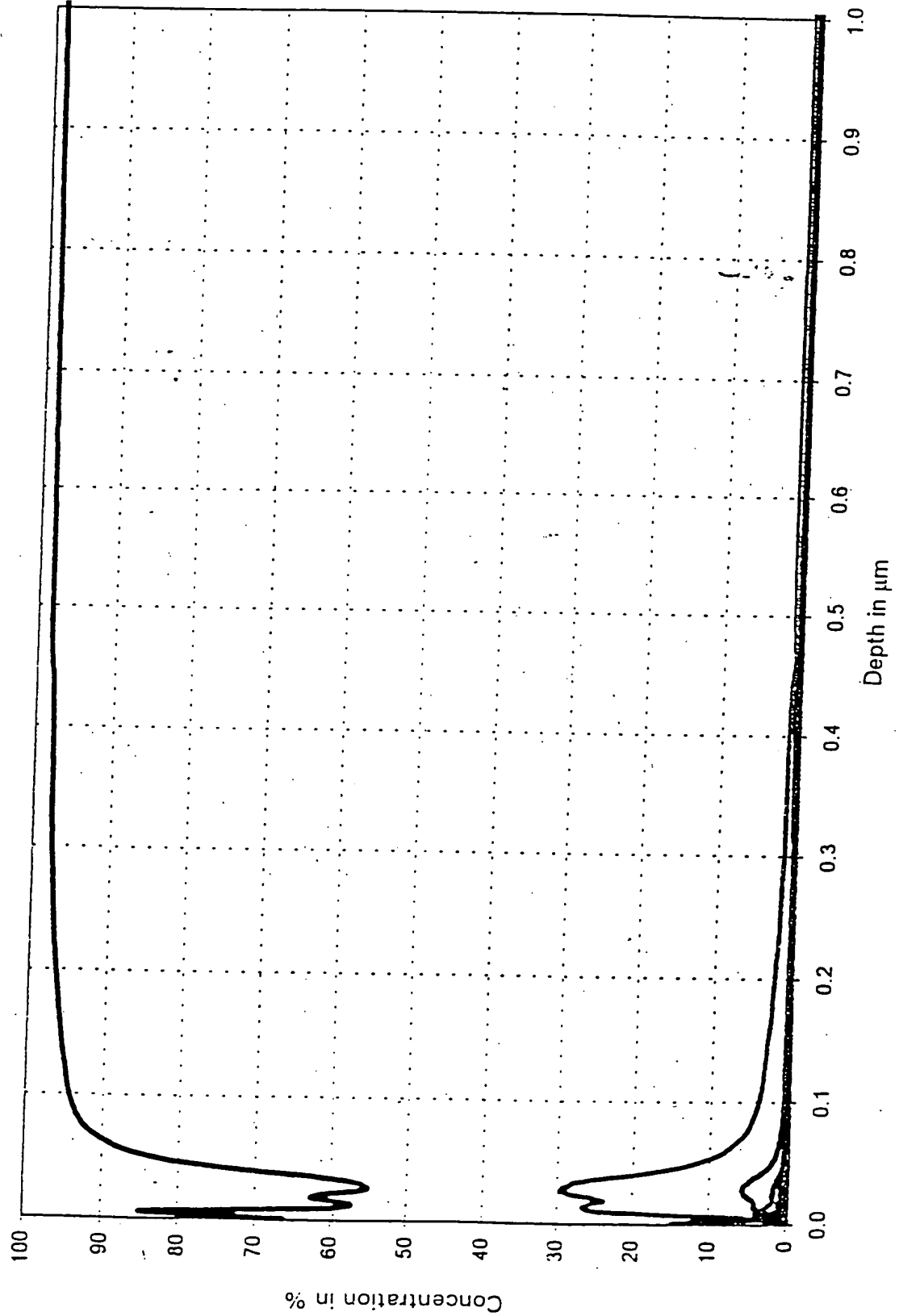


Diagram 1

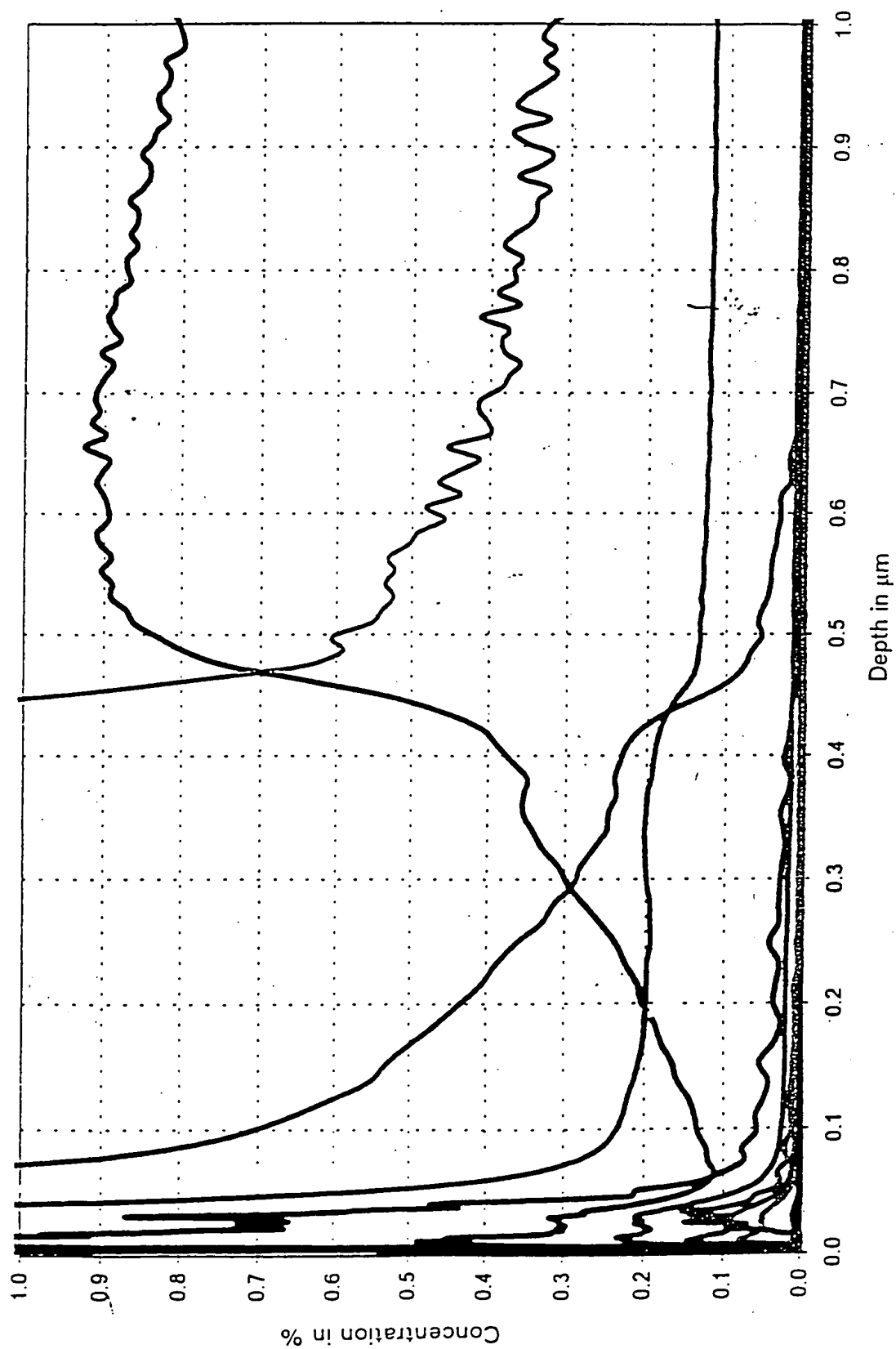
Sample 5, Measurement Position A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 5, Measurement Position A

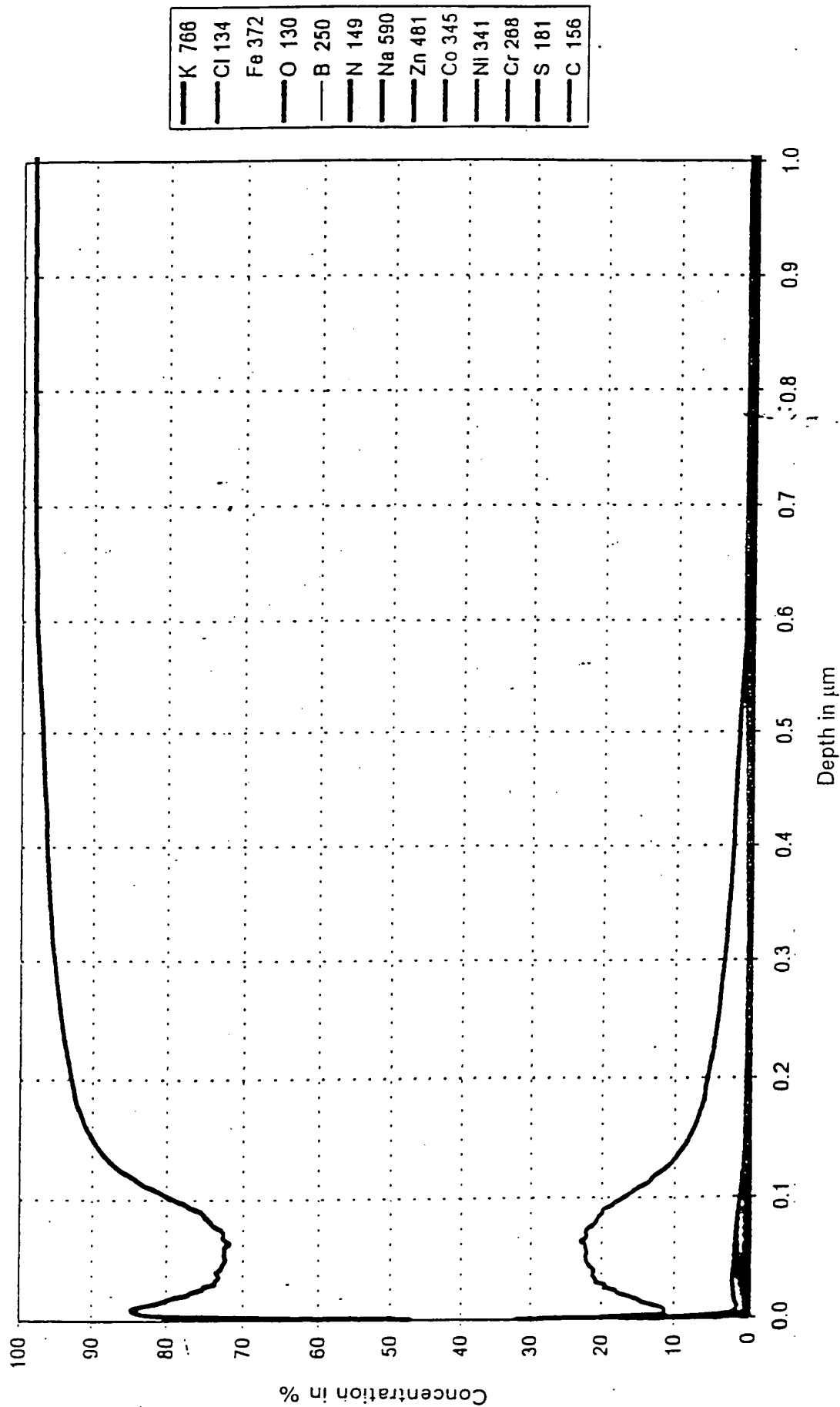
FIG. 18



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

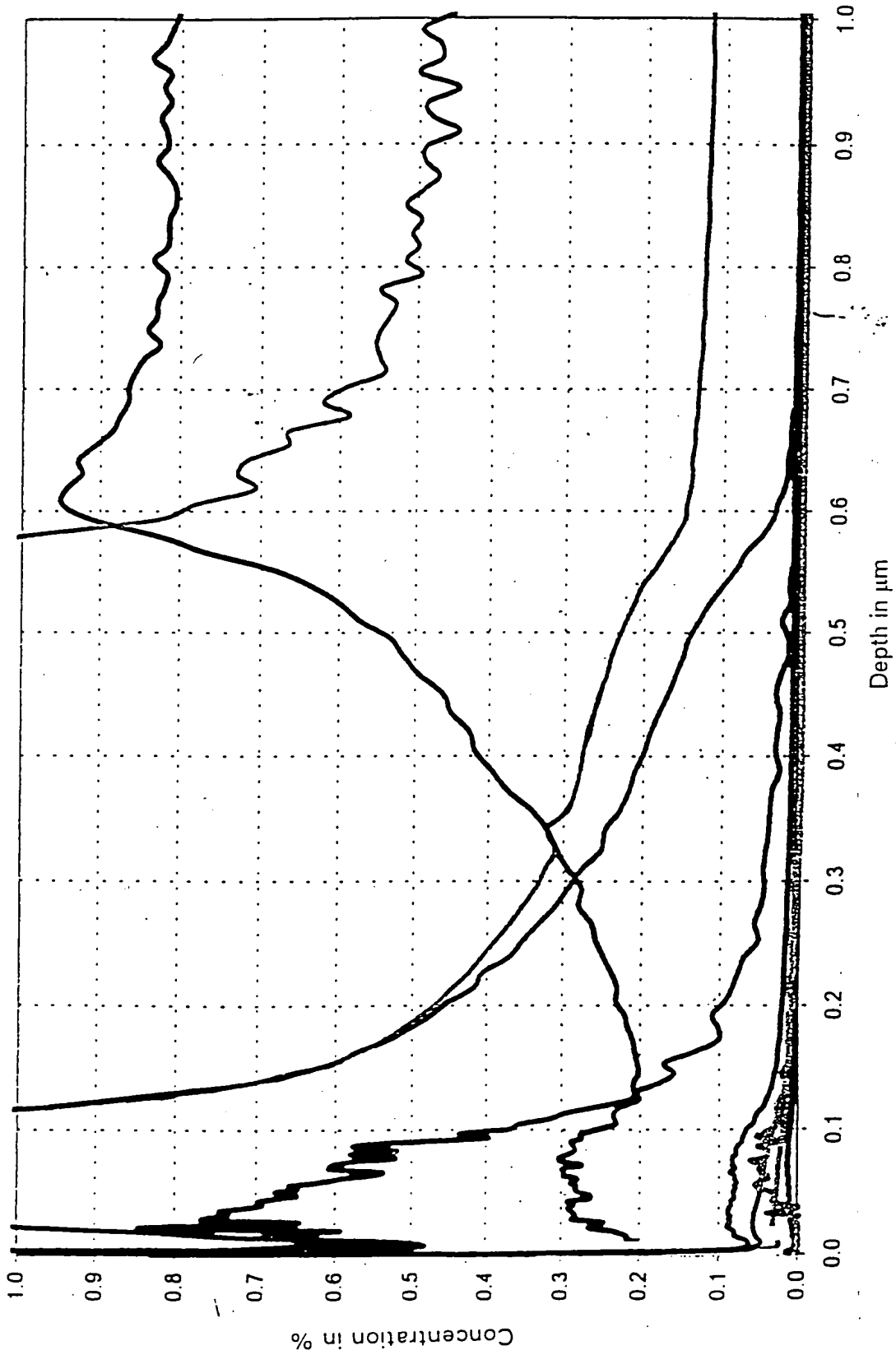
Sample 6, Measurement Position A



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

Sample 6, Measurement Position A

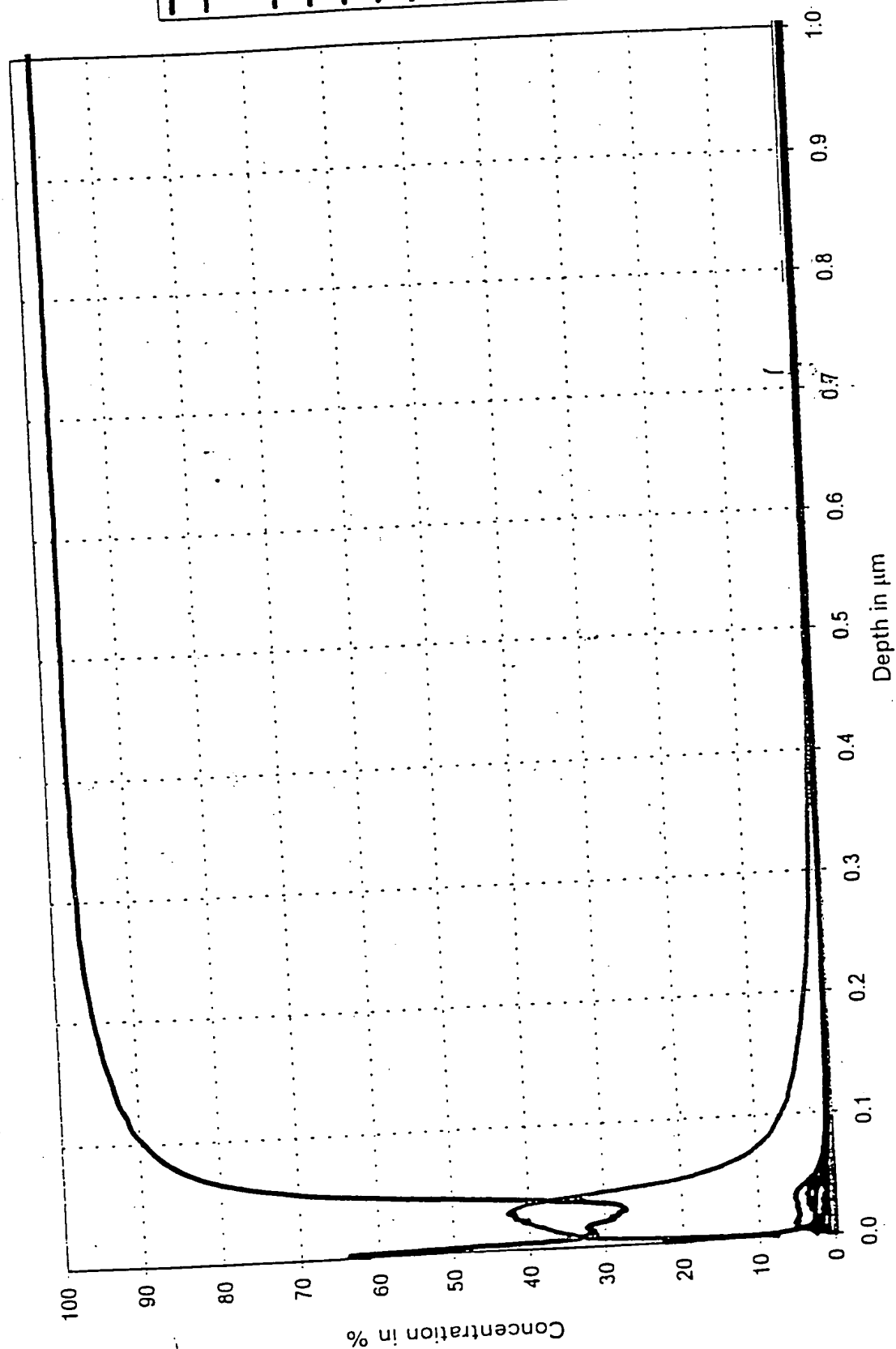


THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

Sample 6, Measurement Position B

FIG. 21

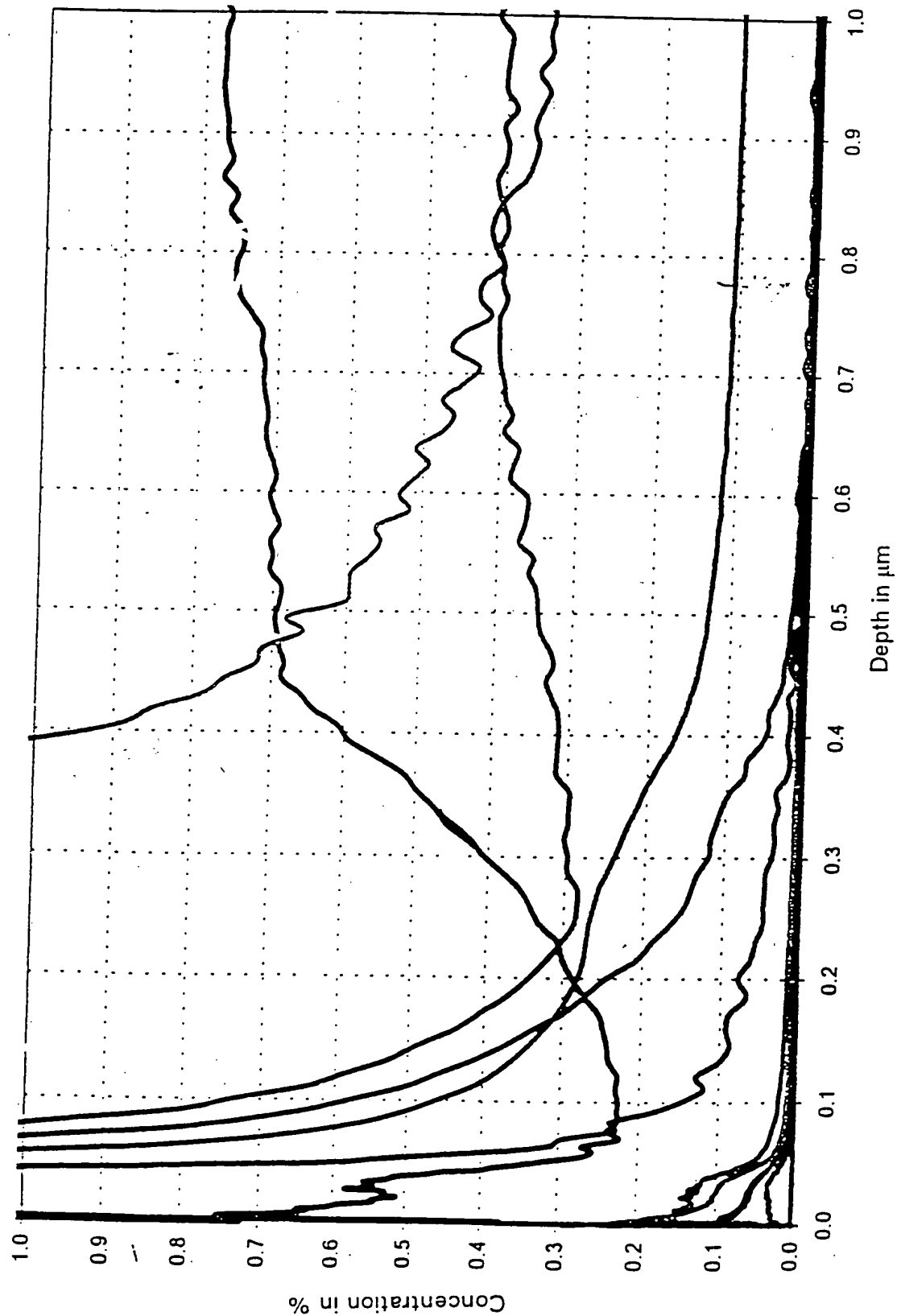


— K 766
— Cl 134
— Fe 372
— O 130
— B 250
— N 149
— Na 590
— Zn 481
— Co 345
— Ni 341
— Cr 268
— S 181
— C 156

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 6, Measurement Position B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 288
—	S 181
—	C 156

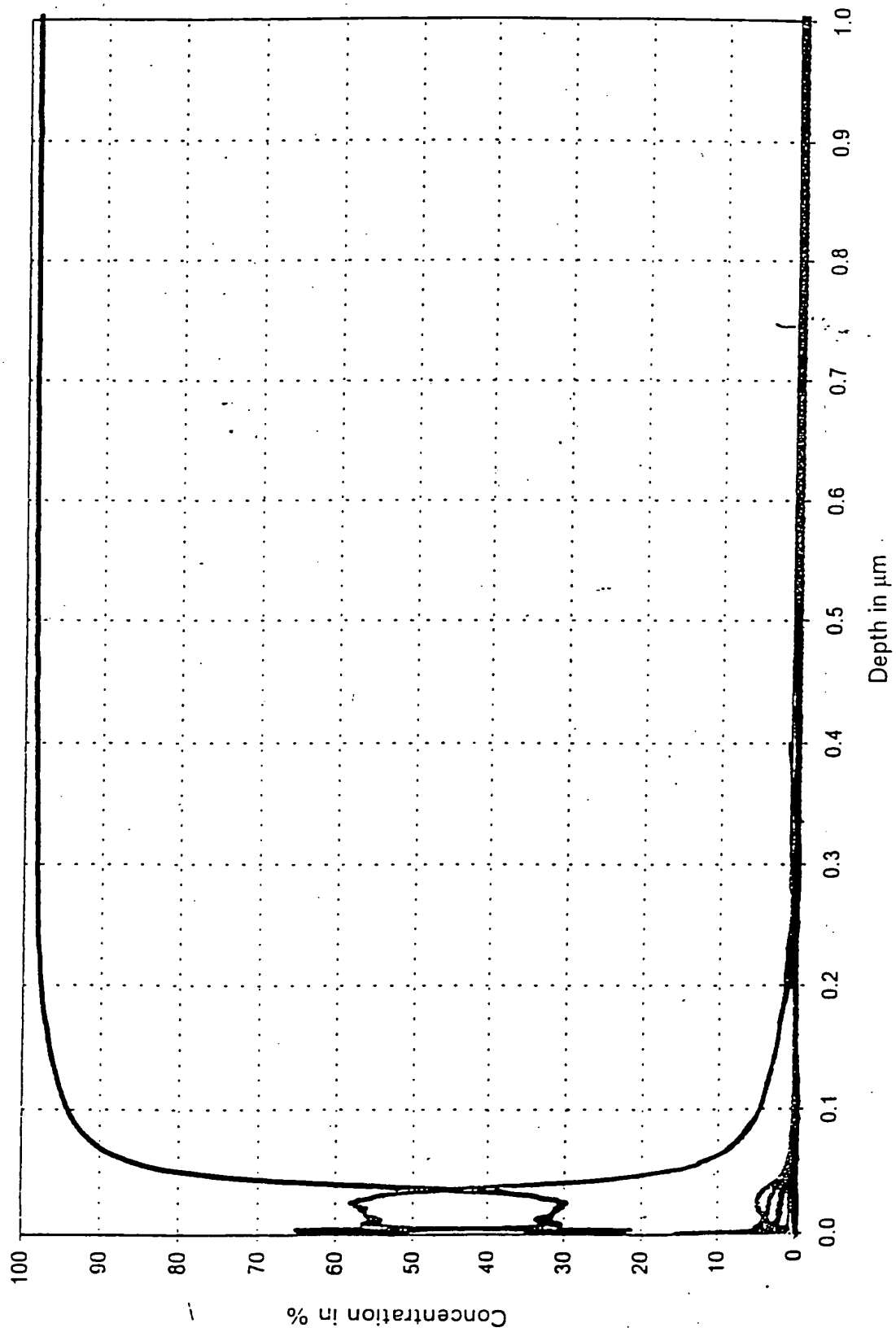
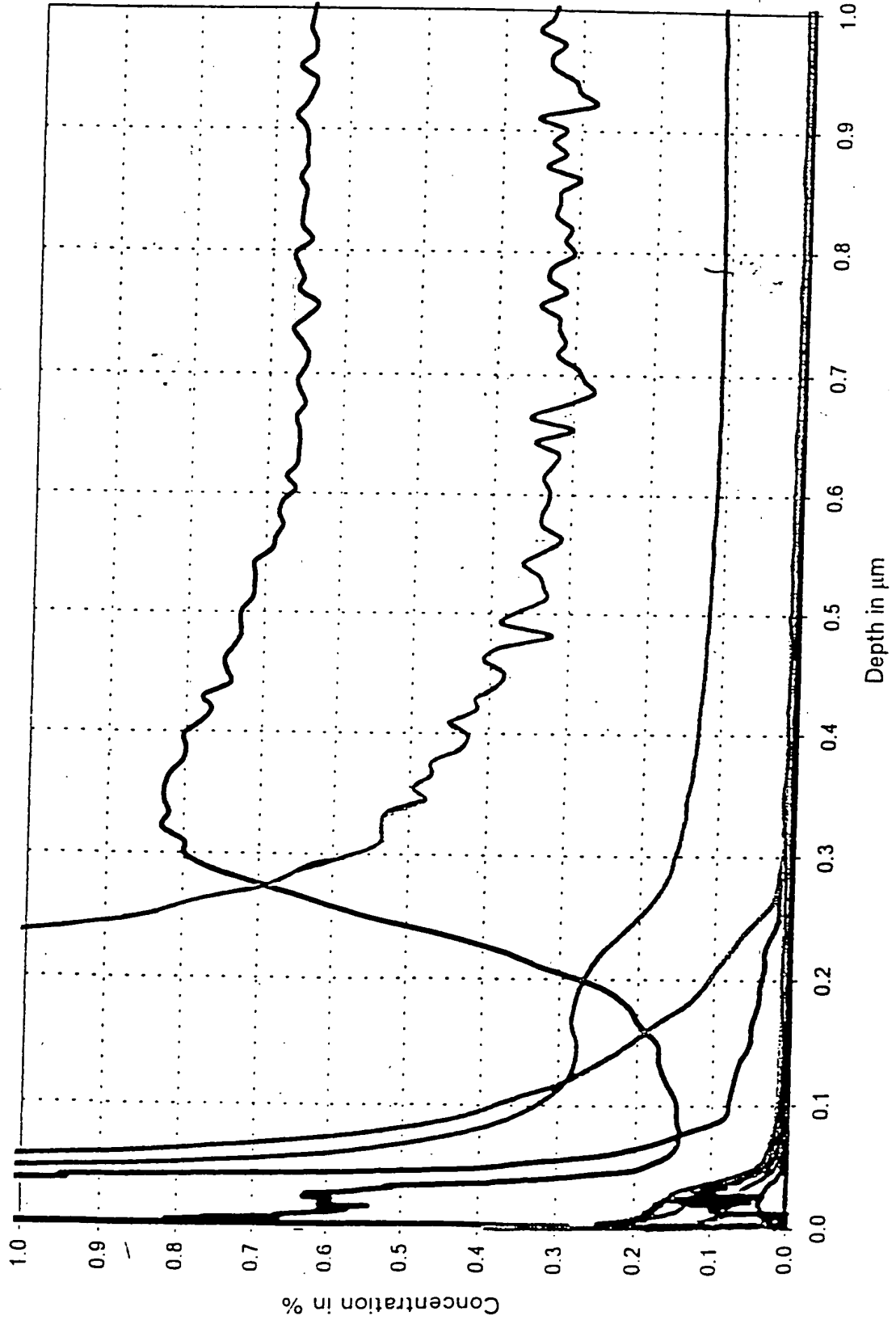


Diagram 1
Sample 6, Measurement Position C

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 6, Measurement Position C

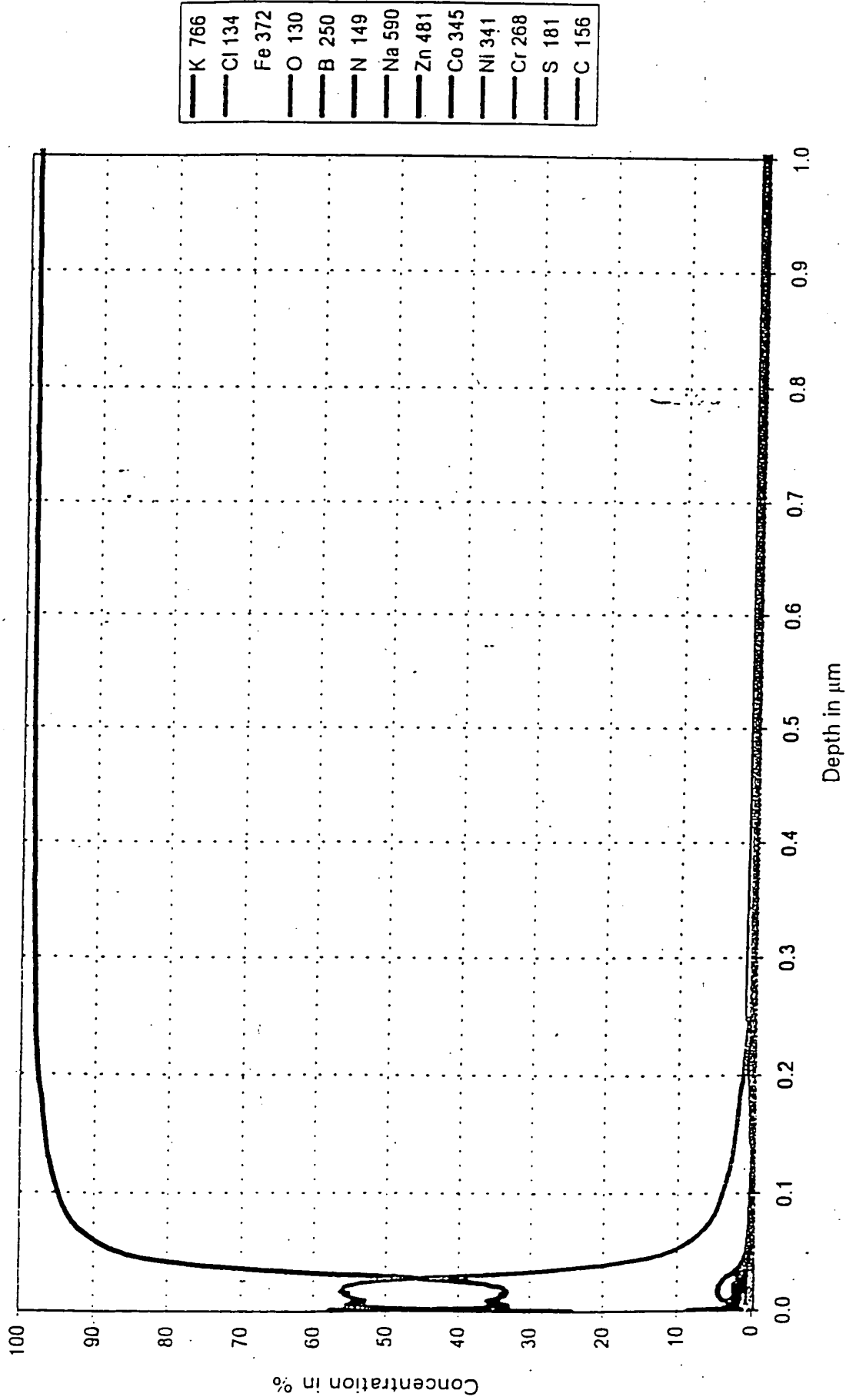


THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 1

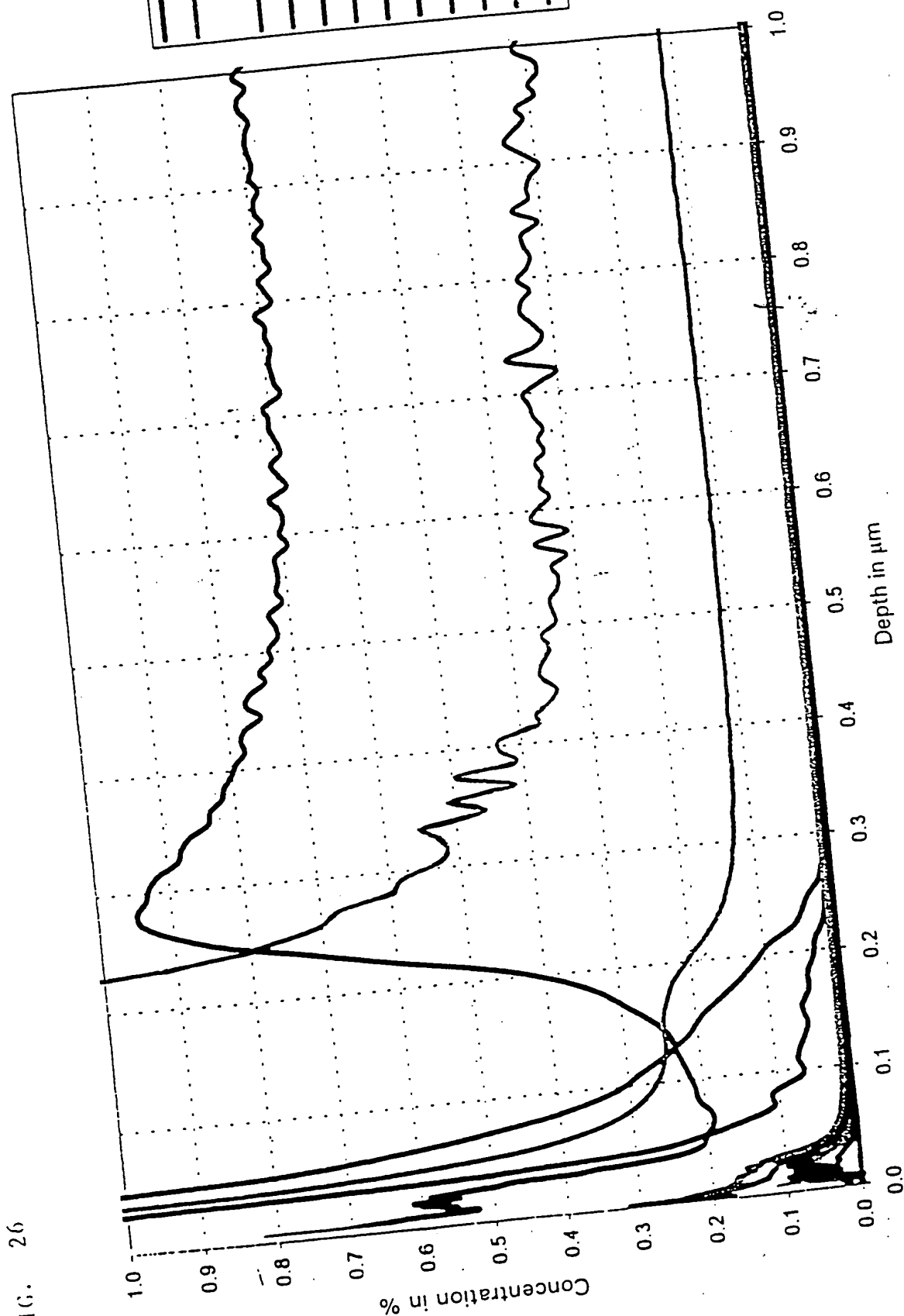
Sample 6, Measurement Position D

FIG. 25



THIS PAGE BLANK (USPTO)

—K 766
—Cl 134
—Fe 372
—O 130
—B 250
—N 149
—Na 590
—Zn 481
—Co 345
—Ni 341
—Cr 268
—S 181
—C 156

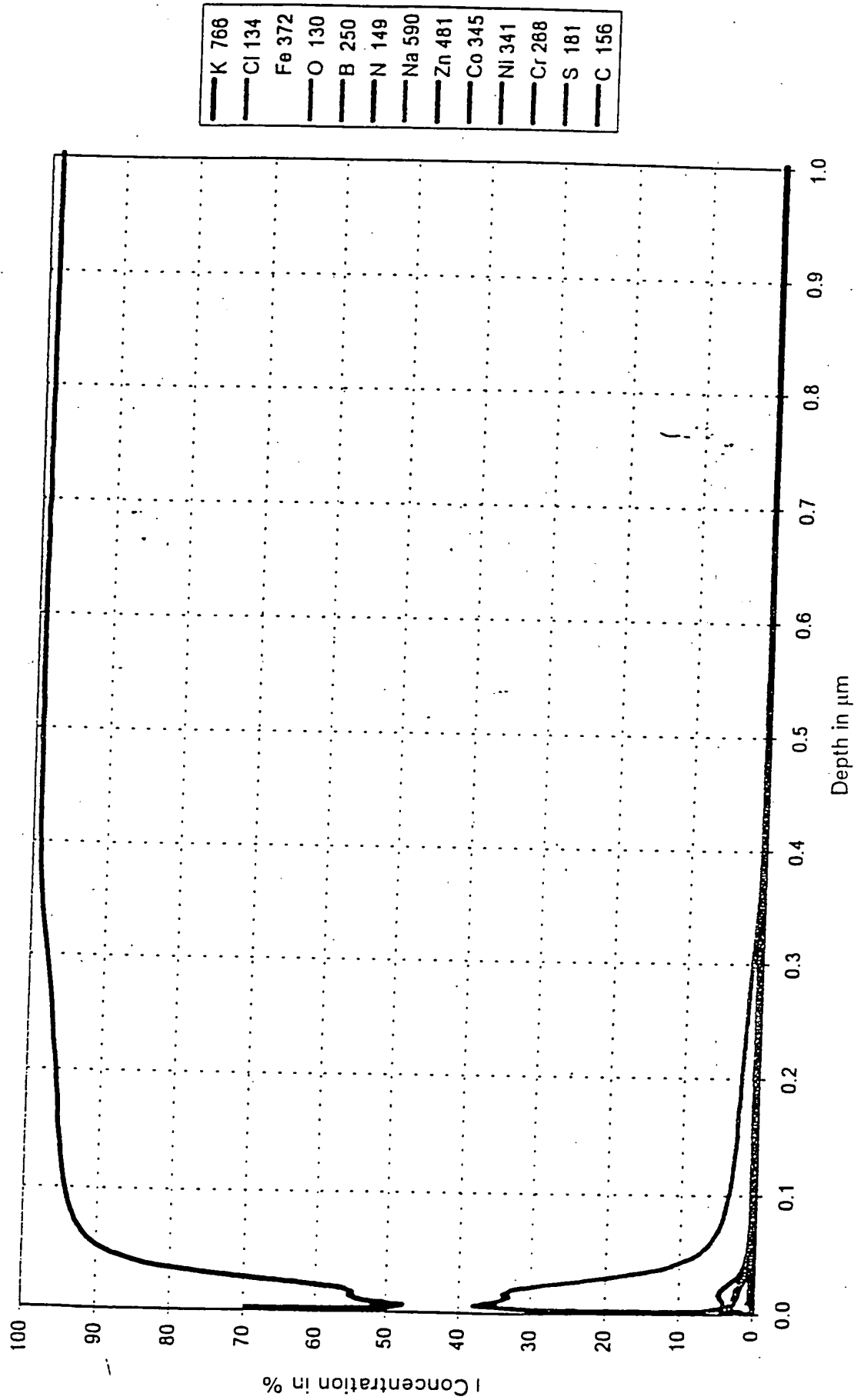


THIS PAGE BLANK (USPTO,

Diagram 1

Sample 7, Measurement Position A

FIG. 27



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 7, Measurement Position A

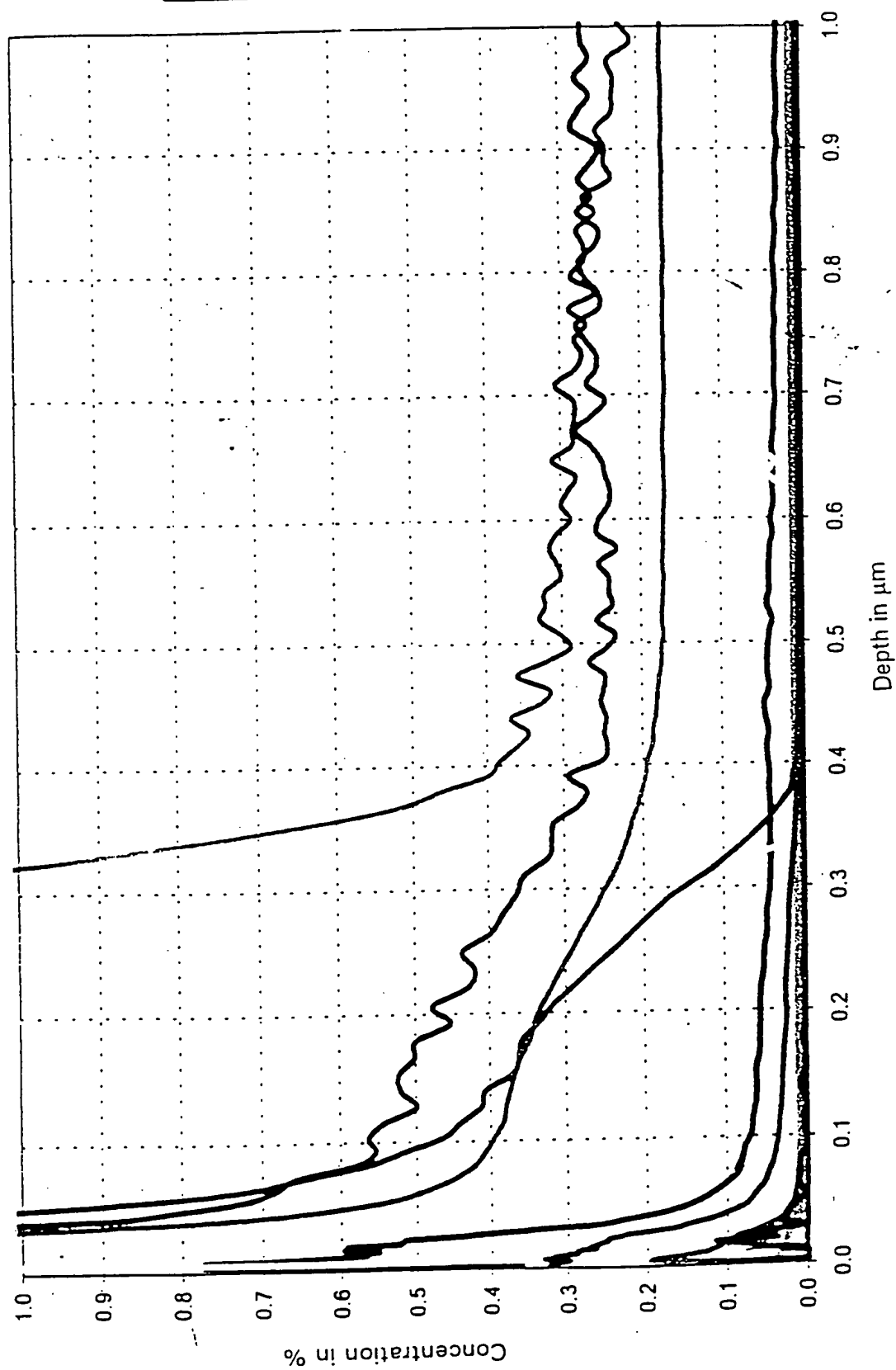
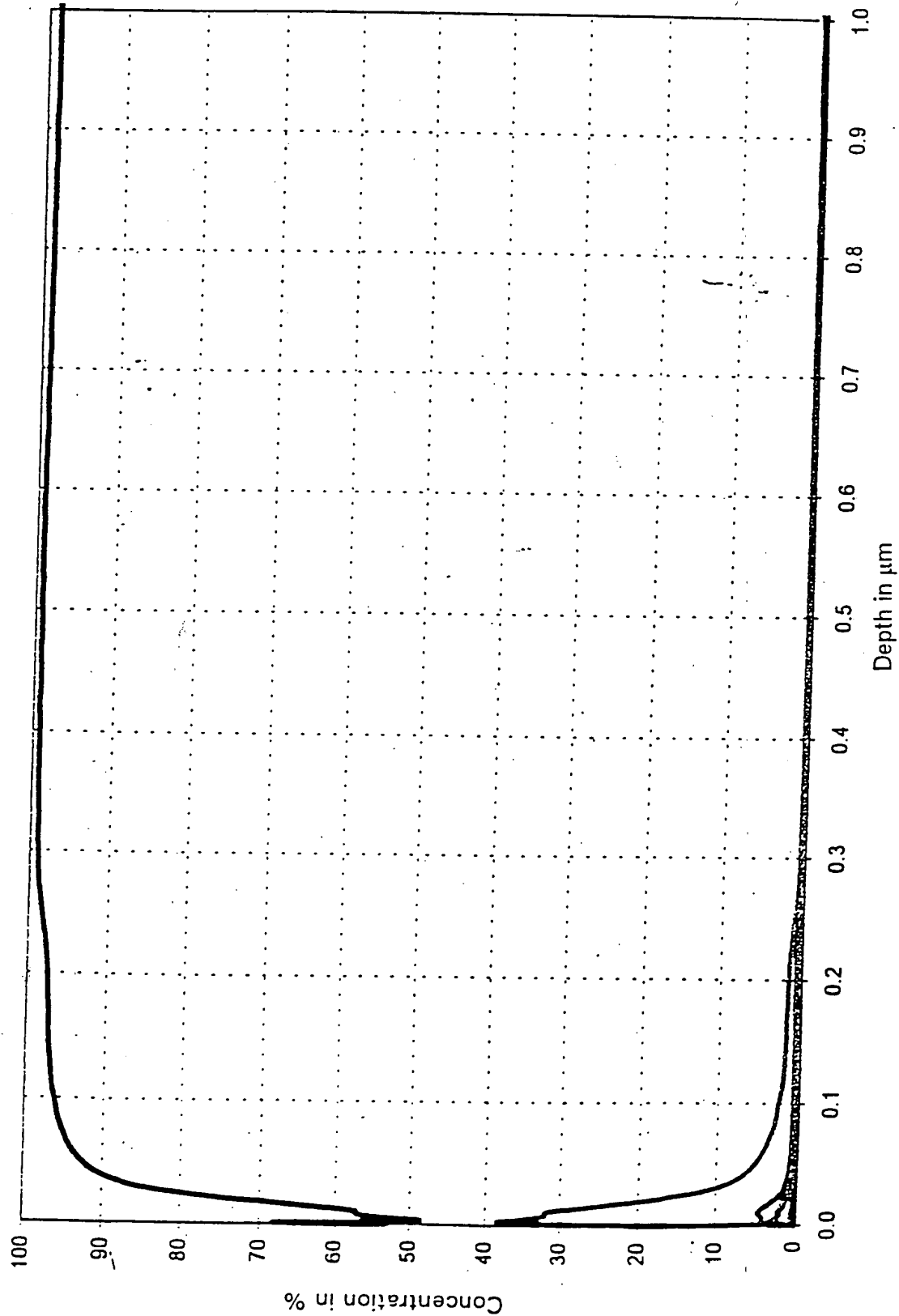


FIG. 28

THIS PAGE BLANK (USPTO)

FIG. 29

Diagram 1
Sample 7, Measurement Position B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 7, Measurement Position B

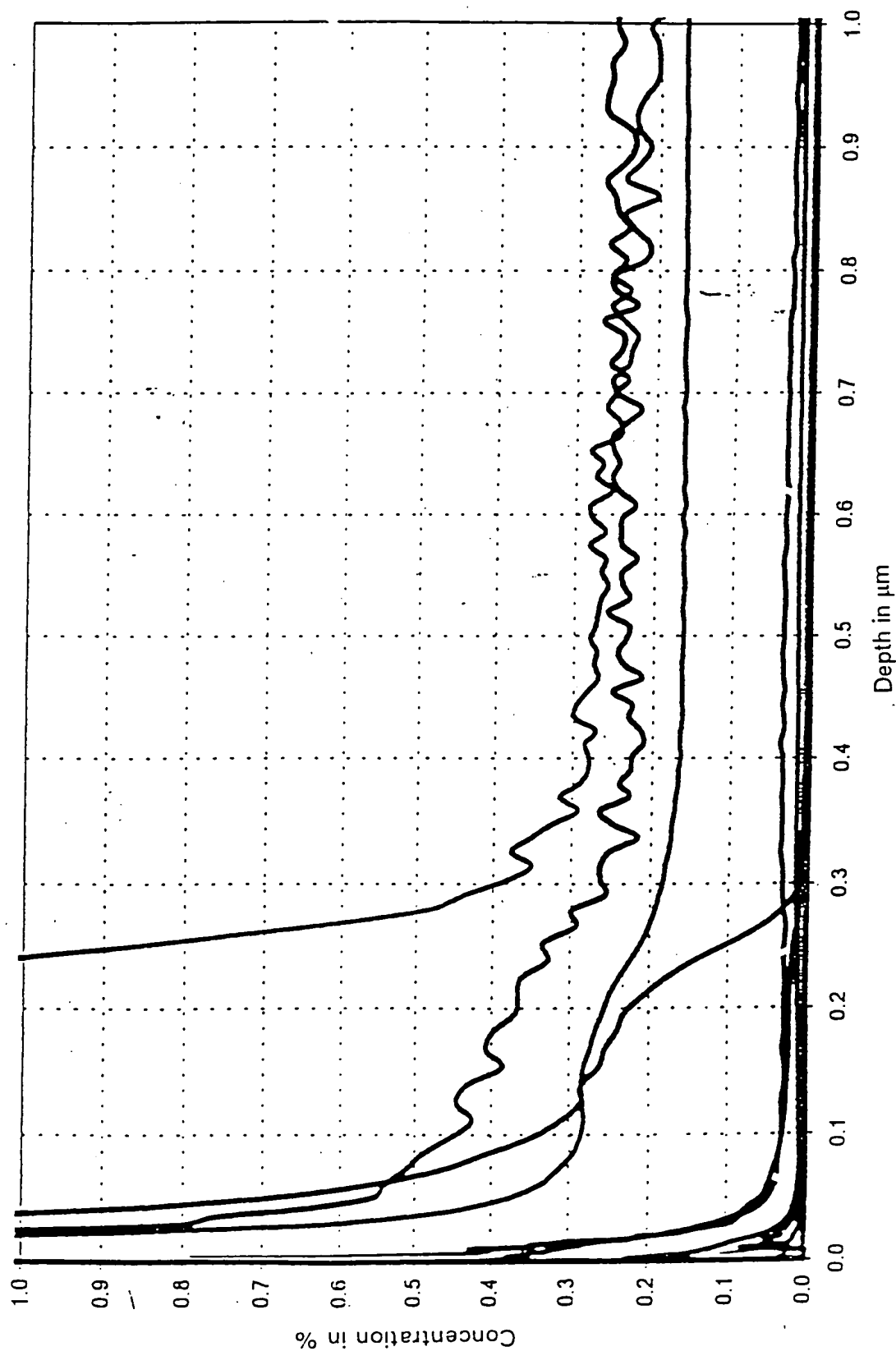


FIG. 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

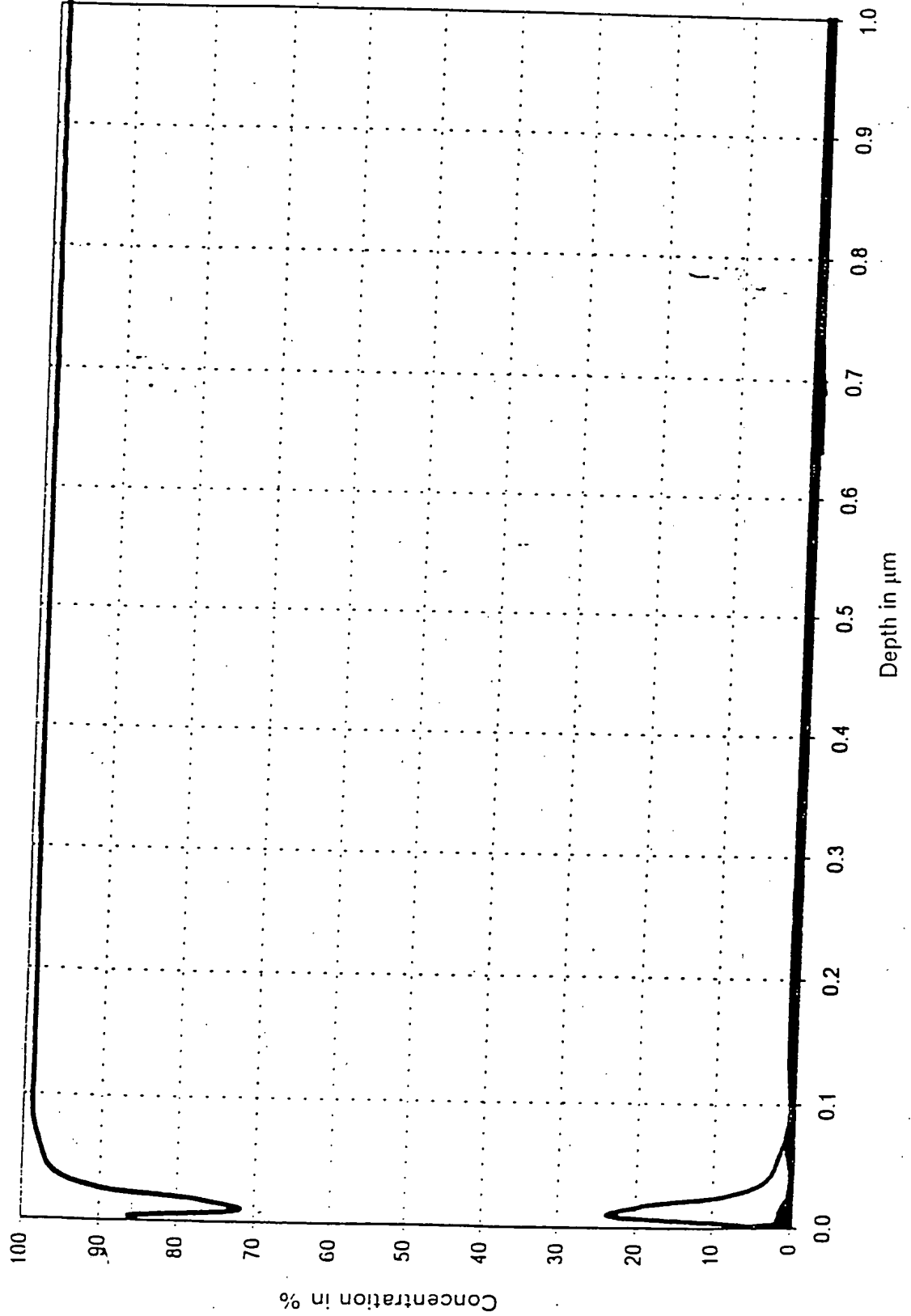


FIG. 31

Diagram 1

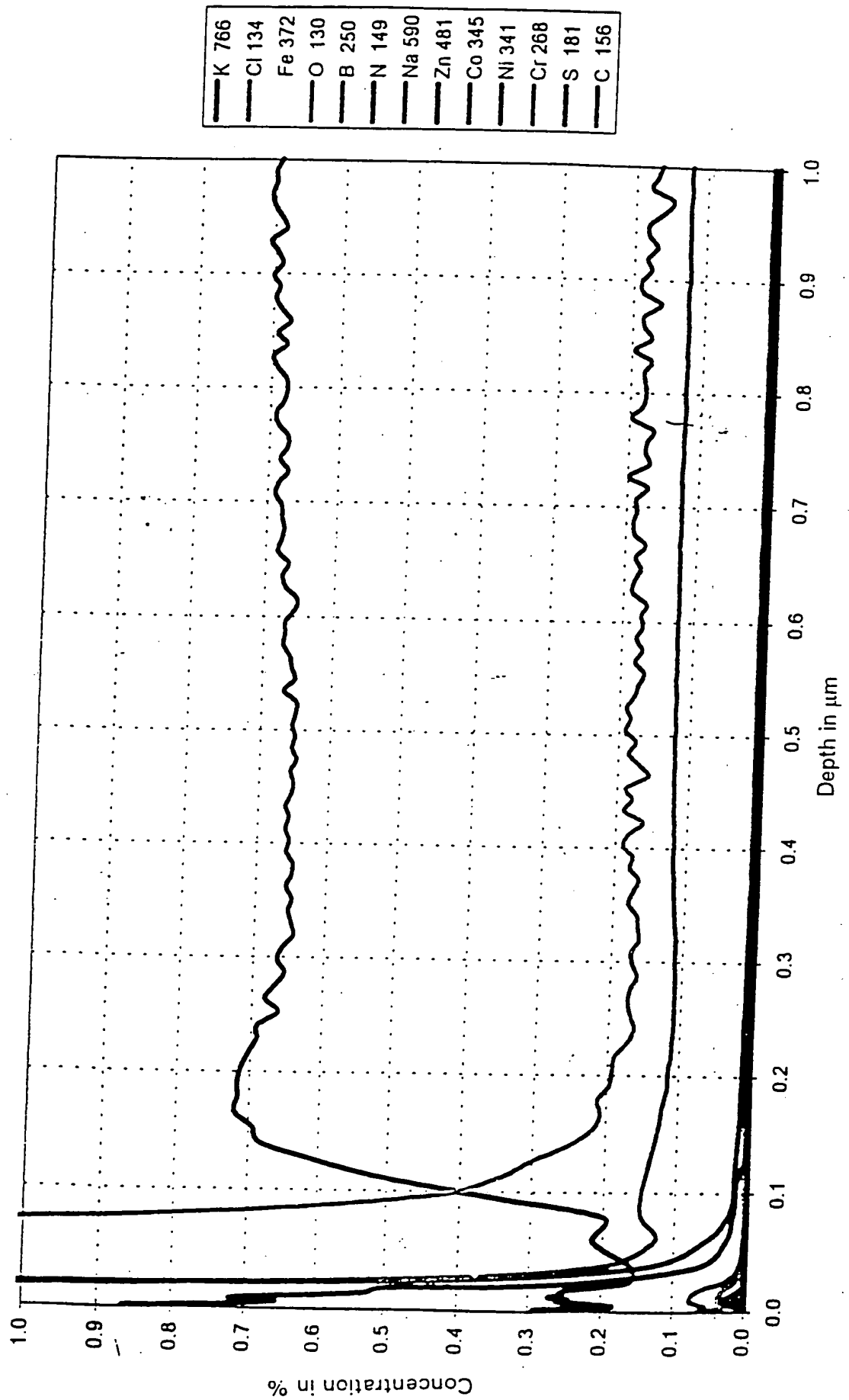
Sample 8, Measurement Position A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

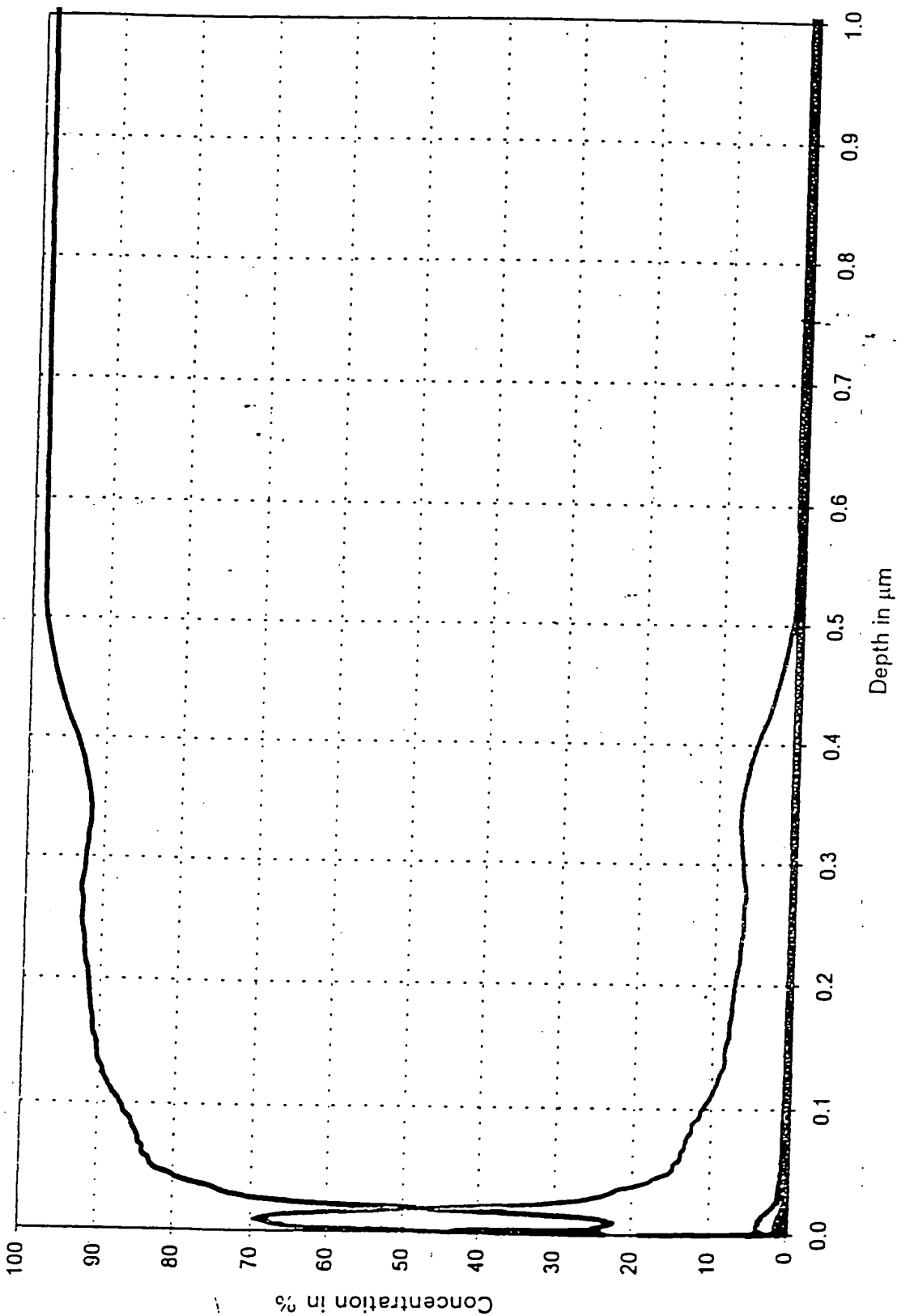
Sample 8, Measurement Position A

FIG. 32



THIS PAGE BLANK (USPTO)

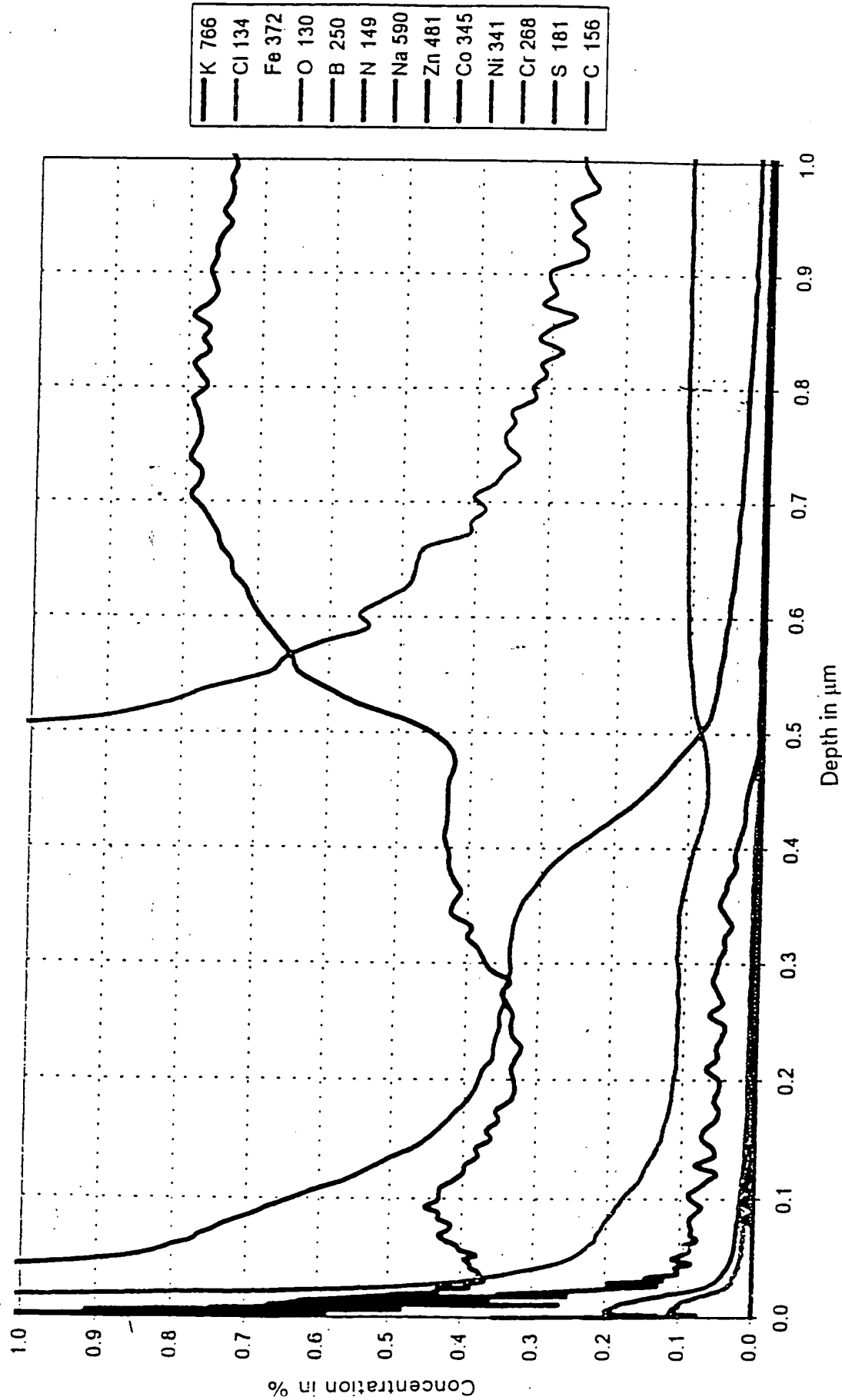
Sample 9, Measurement Position A



—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2
Sample 9, Measurement Position A

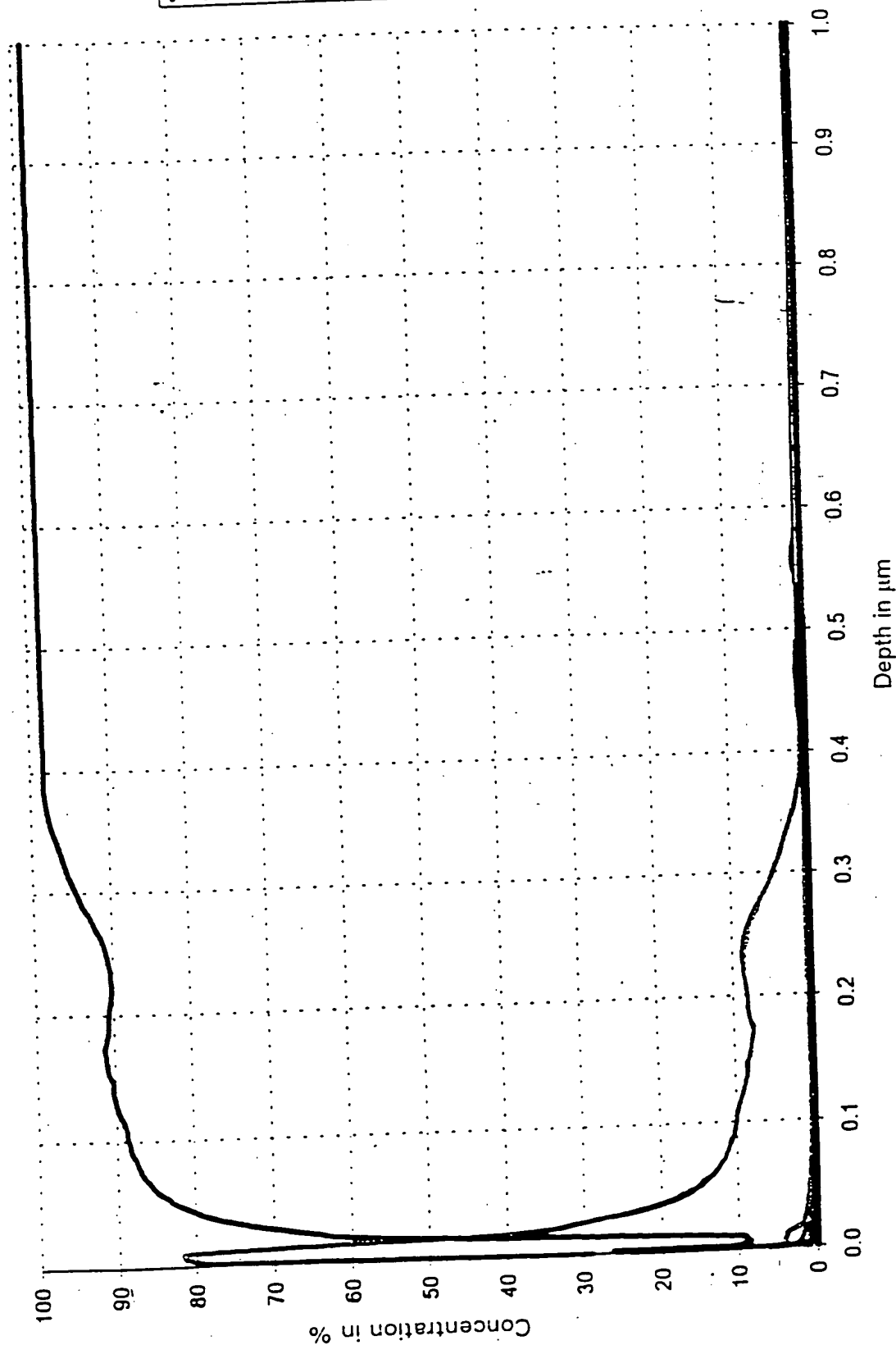


THIS PAGE BLANK (USP 1)

Diagram 1

Sample 9, Measurement Position B

FIG. 35



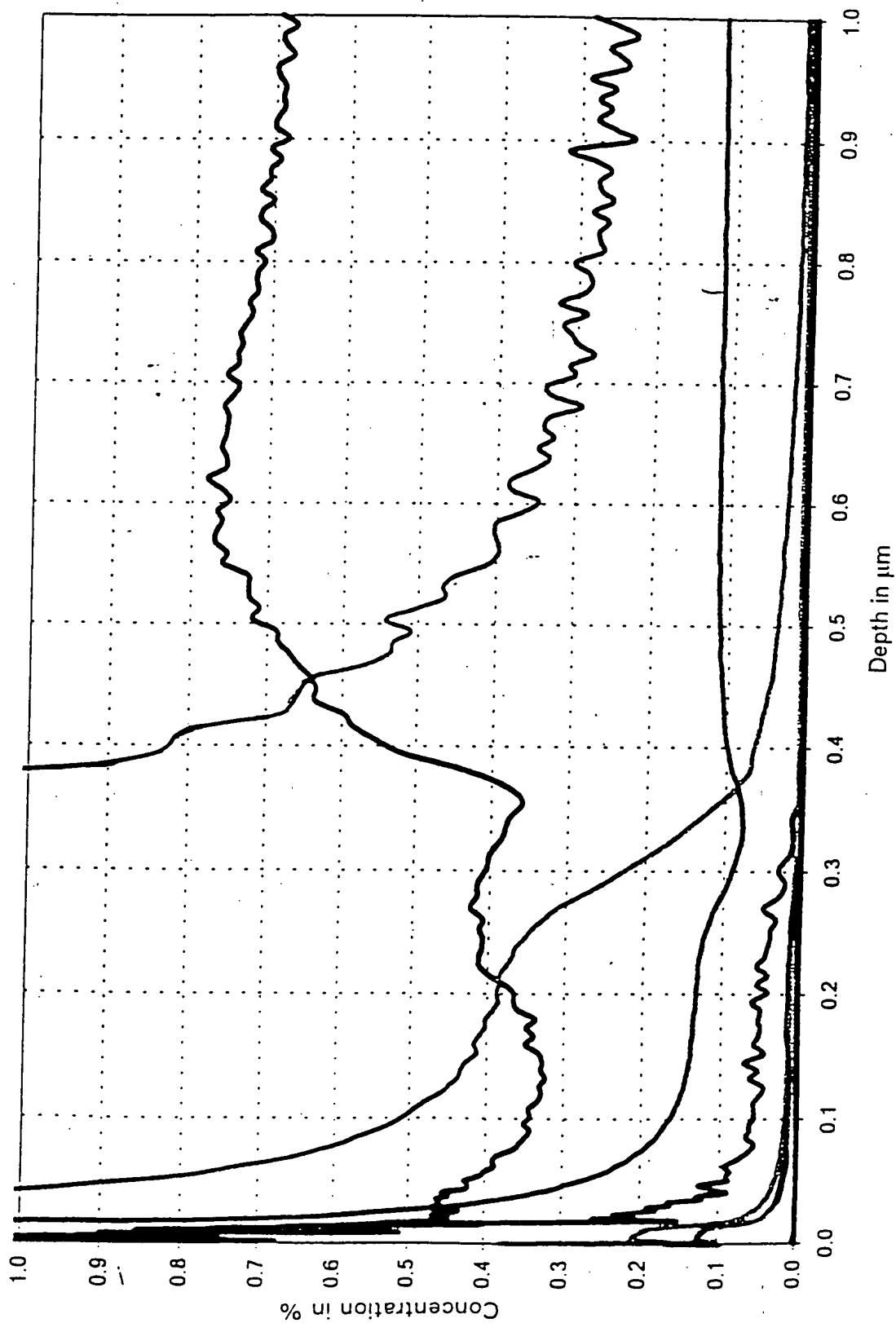
35/38

—	K 766
—	Cl 134
—	Fe 372
—	O 130
—	B 250
—	N 149
—	Na 590
—	Zn 481
—	Co 345
—	Ni 341
—	Cr 268
—	S 181
—	C 156

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Diagram 2

Sample 9, Measurement Position B



THIS PAGE BLANK (USPTO)

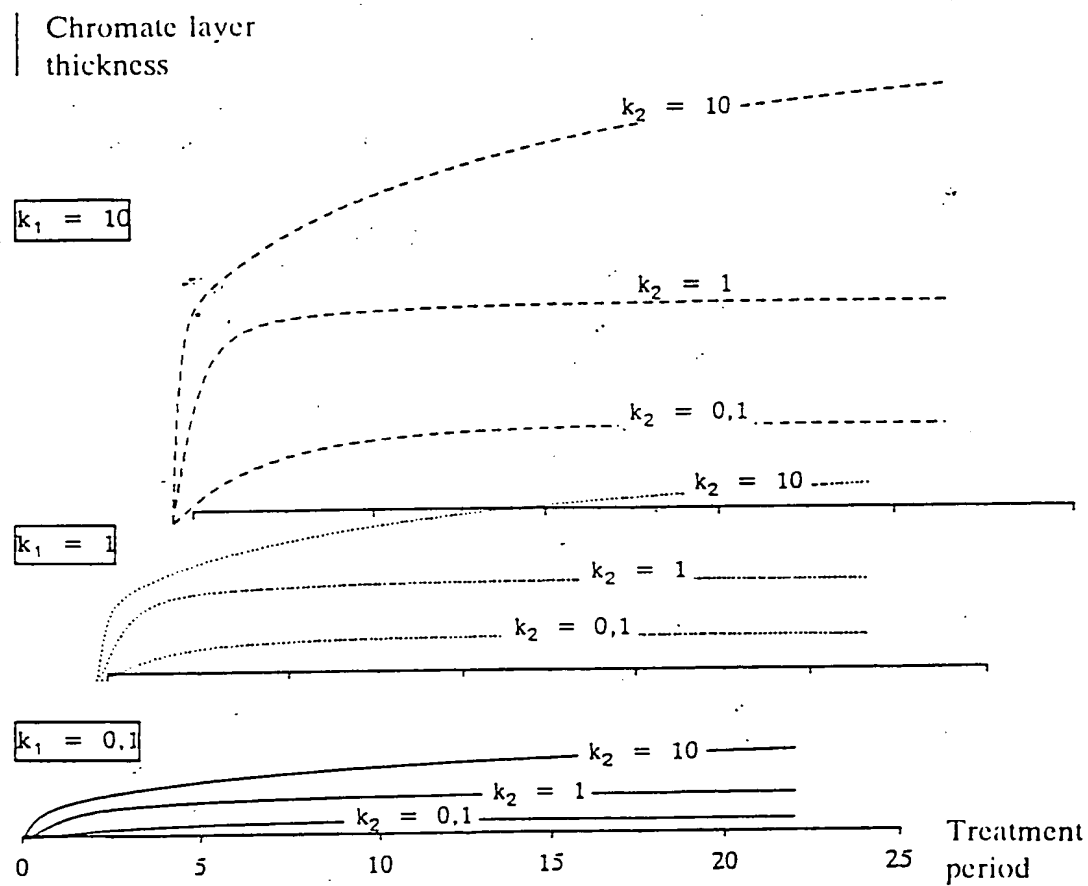
FIG. 37

	Methods							
	Ellipsometry nm	SEM nm	Glow-discharge spectrometer nm (Cr > 1%) with Cr (%) chromium index nm (Cr > Zn) nm (Cr > 30%)		Sample No.			
1. Prior Art								
Yellow chromation Cr(III) + Cr(VI)	-	300	440	11	48	17	25	9
Blue chromation Cr(III)	98	60	60	8	5	0	0	8
2. Invention (Chromitization)								
60 °C Cr(III)	432	300	344	7	23	2	15	1,2,3,4,5
100 °C Cr(III)	595	-	358	10	38	22	28	6
60 °C on Zn/Fe Cr(III)	-	-	282	6	16	0	16	7
100 °C, two-fold concentration Cr(III)	953	-	-	-	-	-	-	-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 38

38/38



Computer simulation of the kinetic model of chromate coating of zinc for various rate constants

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox

THIS PAGE BLANK (USPTO)